

Kristallstrukturbestimmung
am orthorhombischen Weberit
 $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$
und den trigonalen Varianten
 $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und Na_2MnVF_7

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

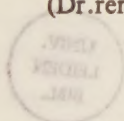
Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von
Wolfgang Verscharen
aus Oberhausen

Marburg/Lahn 1977

**Kristallstrukturbestimmung
am orthorhombischen Weberit
 $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$
und den trigonalen Varianten
 $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und Na_2MnVF_7**

**INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)**



**Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**von
Wolfgang Verscharen
aus Oberhausen**

Marburg/Lahn 1977



Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 8.12.1977

Tag der mündlichen Prüfung am 21.12.1977

Berichterstatter: Prof. Dr. D. Babel

Mitberichterstatter: Prof. Dr. R. Allmann

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I.	Einleitung 1
II.1.1	Darstellung der binären Fluoride 5
II.1.2	Darstellung der quaternären Fluoride 6
II.2.	Röntgenographische Untersuchungen 7
II.2.1	Pulveraufnahmen 7
II.3.	Mössbauerspektroskopische Untersuchungen ... 19
II.4.	Darstellung von Einkristallen 22
II.5.	Strukturbestimmung von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und Na_2MnVF_7 23
II.5.1	Einkristallaufnahmen 23
II.5.2	Röntgendiffraktometermessungen 24
II.5.3	Neutronendiffraktometermessungen 25
II.6.	Strukturbestimmung von $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ 27
II.6.1	Einkristallaufnahmen 27
II.6.2	Röntgendiffraktometermessungen 27
II.7.	Datenreduktion 29
II.8.	Strukturmodell und Verfeinerung der Röntgen- struktur von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ 30
II.8.1	Verfeinerung der Neutronenstruktur von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ 34
II.8.2	Verfeinerung der Röntgenstruktur von Na_2MnVF_7 35
II.9.	Beschreibung der Struktur 36
II.9.1	Allgemeines 36
II.9.2	Ionenabstände und Bindungswinkel 36
II.9.3	Beste Ebenen durch die Natrium-Fluor Polyeder 44
II.10.	Vergleich von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ bzw. Na_2MnVF_7 mit $\text{Na}_2\text{MnCrF}_7$ 46

II.11.	Beziehung der $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Struktur zu anderen Strukturen	48
II.11.1	$\text{NaCaMn}_2\text{F}_7$ und $\text{NaCdMn}_2\text{F}_7$	48
II.11.2	$\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$	48
II.12.	Strukturmodell und Verfeinerung der Struktur von $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$	49
II.13.	Beschreibung der Struktur	49
II.13.1	Allgemeines	49
II.13.2	Ionenabstände und Bindungswinkel	51
II.13.3	Verbrückungswinkel	54
II.14.	Vergleich zwischen Weberit, $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und Pyrochlor	55
II.14.1	Kationenverteilung	55
II.14.2	Anionenverteilung	57
II.14.3	Aufbau der Schichten	61
II.15.	Weberit- oder $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ - Struktur ?	63
II.16.	Tieftemperatur - Neutronenbeugungsunter- suchungen an $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$	67
III.1.	Verzeichnis der Kapitel im Tabellenteil ...	71
III.2.	CADLP - Programm	72
III.3.	Extinktionskorrektur	74
III.4.	Analytische Angaben	76
III.5.	Dichtebestimmung	77
III.6.1	Absorptionskorrektur für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$	78
III.6.2	Absorptionskorrektur für Na_2MnVF_7	79
III.6.3	Absorptionskorrektur für $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$	80
III.7.1	Lageparameter für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ (Röntgen) ...	81
III.7.2	Temperaturparameter für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ (Rö) ..	82

	Seite
III.8.1	Lageparameter für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ (Neutronen) . 83
III.8.2	Temperaturparameter für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ (n) ... 84
III.9.1	Lageparameter für Na_2MnVF_7 (Rö) 85
III.9.2	Temperaturparameter für Na_2MnVF_7 (Rö) ... 86
III.10.1	Lageparameter für $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ (Rö) 87
III.10.2	Temperaturparameter für $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ (Rö) .. 88
III.11.	Lage- und Temperaturparameter für $\text{Na}_2\text{MnCrF}_7$ (Rö) 89
III.12.	Abstands- und Winkel- Tabellen 90
III.12.1	$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und Na_2MnVF_7 91
III.12.2	$\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ 104
III.12.3	$\text{Na}_2\text{MnCrF}_7$ 111
III.13.	Ebenengleichungen und Abstände zu den besten Ebenen 112
III.14.	$F_o - F_c$ Tabellen 114
III.14.1	$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ (Röntgen) 114
III.14.2	$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ (Neutronen) 123
III.14.3	Na_2MnVF_7 (Röntgen) 128
III.14.4	$\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ (Röntgen) 133
Literaturverzeichnis	 137



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555623_0035

I. Einleitung

Ternäre und quaternäre Oxide und Fluoride der allgemeinen Zusammensetzung $A_m M X_n$ mit oktaedrisch koordinierten (Übergangs-)metallionen M sind besonders für ganzzahlige $n = X/M$ in großer Zahl bekannt. Viel seltener und entsprechend weniger untersucht sind Verbindungen mit halbzahligem X/M - Verhältnis. Unter ihnen bilden die Verbindungen $A_2 M_2 X_7$ ($n = 7/2$) eine relativ große Gruppe, die in letzter Zeit verstärkte Aufmerksamkeit gefunden hat.

Dies gilt besonders für Vertreter, die in der kubischen Struktur des Minerals Pyrochlor ($NaCaNb_2O_6F$) oder der orthorhombischen des Weberits (Na_2MgAlF_7) kristallisieren. Andere als die beiden genannten Strukturen sind für Fluoride $A_2 M_2 F_7$ bisher nicht bekannt geworden.

Bei den Sauerstoffverbindungen der Zusammensetzung $A_2 M_2 O_7$ scheint die Pyrochlorstruktur vorzuherrschen. Wie gezeigt werden konnte, ist sie in dem relativ weiten Rahmen der Radienverhältnisse $r_A : r_B = 1.2$ bis 1.5 und $r_B \geq 0.62 \text{ \AA}$ (1) bzw. $0.5 \text{ \AA} < r_B < 0.7 \text{ \AA}$ und $0.97 \text{ \AA} < r_A < 1.2 \text{ \AA}$ (2, 3) stabil und kann nicht nur mit Kombinationen A(II)-M(V), sondern auch A(III)-M(IV) realisiert werden. So erfüllen z.B. die Verbindungen $Er_2 Ti_2 O_7$ (4) oder $La_2 Ce_2 O_7$ (5) die erwähnten Radienbedingungen sogar besonders gut.

Oxide mit Pyrochlorstruktur scheinen auch gewisse Änderungen der Zusammensetzung zu tolerieren. So soll nicht nur die AX-ärmere Phase $Pb_{1.5} Nb_2 O_{6.5}$ (6), sondern auch die AX-reichere Phase $Pb_{2.5} Nb_2 O_{7.5}$ (7) noch in der Pyrochlorstruktur kristallisieren. Wie schon das Beispiel des Minerals zeigt, das der Struktur den Namen gab, existieren auch teilweise fluorsubstituierte Pyrochlore der Zusammensetzungen $A_2 M_2 O_6 F$ und $A_2 M_2 O_5 F_2$ (2, 8, 9). Bei ihnen handelt es sich ebenfalls um stabile Verbindungen, die wie die reinen Oxidpyrochlore unter Volumenverminderung aus den binären Komponenten entstehen.

Das ist bei den reinen Fluorpyrochloren $NaCa(Cd)M_2 F_7$ ($M = Zn, Cu, Co, Ni, Fe, Mg$) nicht der Fall. Wie bei der Darstellung der ersten Fluoride dieses Typs durch Rüdorff und Viebahn-Hänsler (10) beobachtet wurde, findet dort im Gegenteil sogar eine Volumenvergrößerung bei der Bildung der Verbindungen statt. Die damit gegebenen kritischeren Stabilitätsverhältnisse der Fluorpyrochlore

finden auch darin ihren Ausdruck, daß es bisher weder gelang, die Phasenbreite durch wechselnde Proportionen AF bzw. AF_2 zu variieren, noch auch eine teilweise Fluorsubstitution durch Sauerstoff - etwa in einer Verbindung $Ca_2M_2F_6O$ - zu erreichen. Außerdem ist die Synthese weiterer Fluorpyrochlore ohne Erfolg geblieben, obwohl etwa Natriumverbindungen $Na_2M(II)M(III)F_7$ durchaus den oben genannten Radienverhältnissen genügen. All dies sind Hinweise darauf, daß nicht nur geometrische Faktoren bei der Ausbildung der Pyrochlorstruktur ausschlaggebend sein können.

Obwohl zahlreiche quarternäre Fluoride $AM(II)M(III)F_6$ ($A = K, Rb, Cs$) in der modifizierten Pyrochlorstruktur des $RbNiCrF_6$ - Typs (11) kristallisieren, bilden die schon erwähnten Natriumverbindungen $Na_2M(II)M(III)F_7$ stattdessen die Weberitstruktur aus. Diese von Byström (12) aufgeklärte Struktur scheinen umgekehrt die Oxide zu meiden. Wenigstens sind bis jetzt nur vereinzelt Sauerstoffverbindungen mit Weberitstruktur aufgefunden worden. Zu ihnen gehören die Antimonverbindungen $A_2Sb_2O_7$ ($A = Cd, Ca, Sr$) (12). Das Oxidfluorid $B-Na_2Ta_2O_5F_2$ kristallisiert nach neuesten Untersuchungen in einem eigenen Typ, der als eine Mischung von Pyrochlor- und Weberitstruktur beschrieben wird (13).

Die nach dem Mineral Na_2MgAlF_7 ersten Weberite synthetisierte Chassaing (14), der Aluminium durch eine Reihe anderer dreiwertiger Ionen ersetzte. Anschließende Arbeiten (10,15) bezogen auch die Substitution des zweiwertigen Magnesiums ein und in neuerer Zeit ist in derartigen Verbindungen auch das Natrium durch Silber ersetzt worden (16), so daß inzwischen eine große Zahl von quarternären Fluoriden mit Weberitstruktur bekannt ist.

Besonderes Interesse galt dabei den Verbindungen mit paramagnetischen Übergangsmetallionen $M(II)$ und/oder $M(III)$. Die unterschiedliche Lage dieser Kationen im Oktaedernetz der Weberitstruktur führt nämlich je nach Elektronenkonfiguration zu verschiedenartigen magnetischen Wechselwirkungen, die sich in Form von Antiferro- bzw. Ferrimagnetismus äußern. Die damit verbundenen magnetischen Strukturen sind im Fall der Verbindungen Na_2NiAlF_7 (17) und Na_2NiFeF_7 (18) mittels Neutronenbeugung an Pulvern bestimmt worden.

Bei der Deutung der Ergebnisse fielen Unstimmigkeiten in der Beschreibung der Weberitstruktur durch verschiedene Autoren ins Auge. Außerdem tauchte bei diesen Untersuchungen die grundsätzliche

Frage nach der von Byström (12) bestimmten Weberitstruktur auf. Dieser Autor ordnet dem Mineral die azentrische Raumgruppe Imm2 - C_{2v}^{20} (Nr. 44) (19) zu. Dies ist eine maximal zellengleiche Untergruppe vom Index II zu der zentrosymmetrischen Raumgruppe Immb - D_{2h}^{28} (Nr. 74) (19,20). Die von Byström angegebenen Atomlagen - insbesondere die speziellen Parameter der Kationen, s. folgende Tabelle - sind auch mit dieser höhersymmetrischen Raumgruppe vereinbar. So konnte Ferguson (20) den einzigen Reflex des Byström'schen Datensatzes, der der zusätzlichen Bedingung für Immb (hk0: h = 2n, k = 2n) widersprach (390) nicht beobachten und schlug daher diese Raumgruppe für den Weberit vor. Als weitere Alternative nannte er die Raumgruppe Immb - C_{2v}^{22} (Nr. 46), die denselben systematischen Auslöschungen entspricht.



Orthorhombisch: $a = 7.06 \text{ \AA}$, $b = 9.99 \text{ \AA}$, $c = 7.31 \text{ \AA}$

Atom / Punktlage	x	y	z	
Magnesium (4c)	0.25	0	0	
Natrium 1 (4c)	0.25	0	0.5	
Natrium 2 (4d)	0	0.25	0.75	
Aluminium (4d)	0	0.25	0.25	
Fluor 1 (2a)	0	0	0.89	} + 0.01
Fluor 2 (2b)	0	0.5	0.61	
Fluor 3 (4d)	0	0.16	0.47	
Fluor 4 (4d)	0	0.34	0.03	
Fluor 5 (8e)	0.19	0.13	0.18	
Fluor 6 (8e)	0.31	0.13	0.82	

Da bisher an keinem der synthetischen Weberite eine Einkristallstrukturbestimmung vorgenommen wurde und um die genannten Zweifel bezüglich der Raumgruppe des Weberits zu beheben, sollte im Rahmen dieser Arbeit die Struktur eines quarternären Übergangsmetallfluorids dieser Strukturklasse näher untersucht werden. Die Wahl fiel auf die Verbindung Na_2NiFeF_7 , bei der wegen ihrer ferrimagnetischen Eigenschaften eine genauere Bestimmung der Atomlagen besonders wünschenswert erschien.

Außerdem sollte der Frage nachgegangen werden, ob auch Manganverbindungen $\text{Na}_2\text{MnM(III)F}_7$ bzw. $\text{NaCa(Cd)Mn}_2\text{F}_7$ noch in der Weberit- bzw. der Pyrochlorstruktur kristallisieren. Da der Mn(II) -Ionenradius mit $0.83 \text{ \AA}$ (21) weit außerhalb des für Pyrochlore oben angegebenen Stabilitätsbereiches liegt, waren hier Abweichungen zu erwarten, wie sie Rüdorff und Viebahn-Hänsler (10) schon in Form von Übergängen zu rhomboedrischen Elementarzellen beobachtet hatten. Angaben französischer Autoren (22) über rhomboedrische bzw. trigonale Pyrochlore in der Nähe der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{MnCrF}_7$ wiesen in ähnliche Richtung.

Besonderheiten der Mangan-(II)-Verbindungen traten auch in Erscheinung, als es Heger mißlang, die magnetische Struktur der als Weberit beschriebenen Verbindung $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ (16,23,24) aufzuklären (25).

Tatsächlich ergab die röntgenographische Überprüfung, daß sich das Pulverdiagramm dieser Verbindung nur unbefriedigend orthorhombisch indizieren liess. Orientierende Mössbaueruntersuchungen (26) bestätigten daraufhin die Vermutung, daß hier eine Abweichung vom Weberittyp vorliegen muss, so daß sich im Zusammenhang mit den oben erwähnten Beobachtungen die konkrete Aufgabe stellte, die Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und eventuell weiterer Manganverbindungen zu bestimmen.

Auf der Basis dieser Strukturbestimmung sollten auch die Voraussetzungen geschaffen werden, mittels Tieftemperatur-Neutronenbeugung die magnetische Struktur des antiferromagnetischen $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ aufzuklären.

II.1.1 Darstellung der binären Fluoride

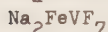
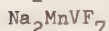
- NaF Natriumfluorid wurde in Form des käuflichen NaF pa (Riedel de Haen) eingesetzt.
- MnF₂ Käufliches Mangancarbonat (Riedel de Haen) wurde mit einem geringen Überschuss 40 prozentiger Flußsäure auf dem Wasserbad erhitzt und zur Trockene eingedampft. Die erhaltene Substanz wurde pulverisiert und anschließend acht Stunden bei 120° C getrocknet.
- FeF₂ Eisen-II-Chlorid (Alfa Inorganics VENTRON) bzw.
VF₃ Vanadium-III-Chlorid (Roth) wurden im Fluorwasserstoffstrom auf 500° C erhitzt, zwölf Stunden bei dieser Temperatur belassen und anschließend innerhalb von sechs Stunden, ebenfalls unter Fluorwasserstoff, auf Raumtemperatur abgekühlt.
- FeF₃ Durch Überleiten von Chlor über Fe-Draht (Riedel de Haen) wurde zunächst wasserfreies FeCl₃ hergestellt. Das sublimierte Produkt wurde dann im Fluorwasserstoffstrom bei 450° C zu FeF₃ umgesetzt.
- GaF₃ Ga₂O₃ (Schuchardt) wurde mehrmals mit 40 prozentiger Flußsäure versetzt und zur Trockene eingedampft. Das entstandene GaF₃·3H₂O wurde im Anschluss bei 500° C im Fluorwasserstoffstrom entwässert.

Von den dargestellten Fluoriden wurden nach der leicht abgewandelten Methode von Warf (27) durch Aufschluss der mit U₃O₈ vermischten Proben im überhitzten Wasserdampfstrom bei 900° C Fluoranalysen angefertigt, deren Ergebnisse in Tabelle 1 zusammengefasst sind. Die Tabelle enthält daneben auch die Ergebnisse für die einphasig erhaltenen ternären Fluoride.

Tabelle 1 Analysenergebnisse

	% F _{exp}	% F _{theor}		% F _{exp}	% F _{theor}
MnF ₂	40.8	40.89	GaF ₃	45.4	44.98
FeF ₂	40.2	40.49	Na ₂ MnFeF ₇	45.9	45.90
FeF ₃	50.1	50.51	Na ₂ MnVF ₇	46.7	46.69
VF ₃	52.6	52.80	Na ₂ MnGaF ₇	43.6	43.80

II.1.2 Darstellung der quaternären Fluoride



Die fein gepulverten binären Fluoride wurden im stöchiometrischen Verhältnis gemischt, im Hochvakuum bei 150° C 20 Stunden getrocknet und anschließend unter Argon mit 20°/h auf 800° C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde 48 Stunden gehalten. Die Abkühlung erfolgte mit der natürlichen Abkühlungsgeschwindigkeit des verwendeten Ofens innerhalb eines Tages.

Die Präparation erfolgte bei der Gallium-Verbindung in zugeschmolzenen Platinampullen. Alle anderen Verbindungen wurden im lose verschlossenen Platinröhrchen hergestellt. Es resultierten stets Pulverpräparate, die röntgenographisch näher untersucht wurden.

Es gelang nur bei $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und Na_2MnVF_7 einheitliche Phasen zu erhalten.

Bei der Darstellung von Na_2FeVF_7 und $\text{Na}_2\text{FeFeF}_7$ entstanden dagegen auch bei unterschiedlichen Präparationsbedingungen (Variation der Sinter-temperatur, Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit) stets mehrphasige Gemische.

In beiden Fällen konnten Präparate erhalten werden, die außer einer $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -analogen Phase lediglich eine Verunreinigung enthielten, die als Weberit zu identifizieren war.

Eine bei $\text{Na}_2\text{MnGaF}_7$ auftretende Fremdphase bildete sich schon bei einer Präparationstemperatur von 350° C. In diesem Fall wurde die Sintertemperatur in Schritten von 50° C erhöht. Es stellte sich heraus, daß diese Phase oberhalb von 600° C als einzige stabil war.

Änderungen in der Abkühlungsgeschwindigkeit blieben ohne Auswirkung.

II.2. Röntgenographische Untersuchungen

II.2.1 Pulveraufnahmen

Von den fein gepulverten Fluoriden wurden auf einem selbst-registrierenden 2-Kreis-Diffraktometer der Firma Philips mit Vanadium gefilterter Eisen - Strahlung Pulverdiagramme aufgenommen.

Die Pulverdiagramme von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und Na_2MnVF_7 liessen sich vollständig hexagonal indizieren. Wie schon oben erwähnt war es nicht möglich $\text{Na}_2\text{MnGaF}_7$, Na_2FeVF_7 und $\text{Na}_2\text{FeFeF}_7$ rein zu erhalten. Es traten je nach Darstellungsbedingungen mehr oder weniger starke Fremdlinien auf, wobei es sich bei den beiden Eisen-II-Verbindungen um Weberitlinien handelte. Die bei der Gallium-Verbindung beobachteten Fremdlinien stammten von der schon genannten Hochtemperaturphase dieser Verbindung. Sie liessen sich bis auf eine schwache Linie orthorhombisch mit

$$a = 7.884 \text{ \AA}, b = 10.948 \text{ \AA} \text{ und } c = 9.323 \text{ \AA}$$

indizieren (s. Tab. 9).

Die bei der unterhalb von 600° C hergestellte Galliumverbindung sowie die bei den Eisen-II-Verbindungen neben den Weberitlinien zusätzlich auftretenden Linien stimmten in Lage und Intensitätsabfolge mit den Pulverdiagrammen von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und Na_2MnVF_7 überein.

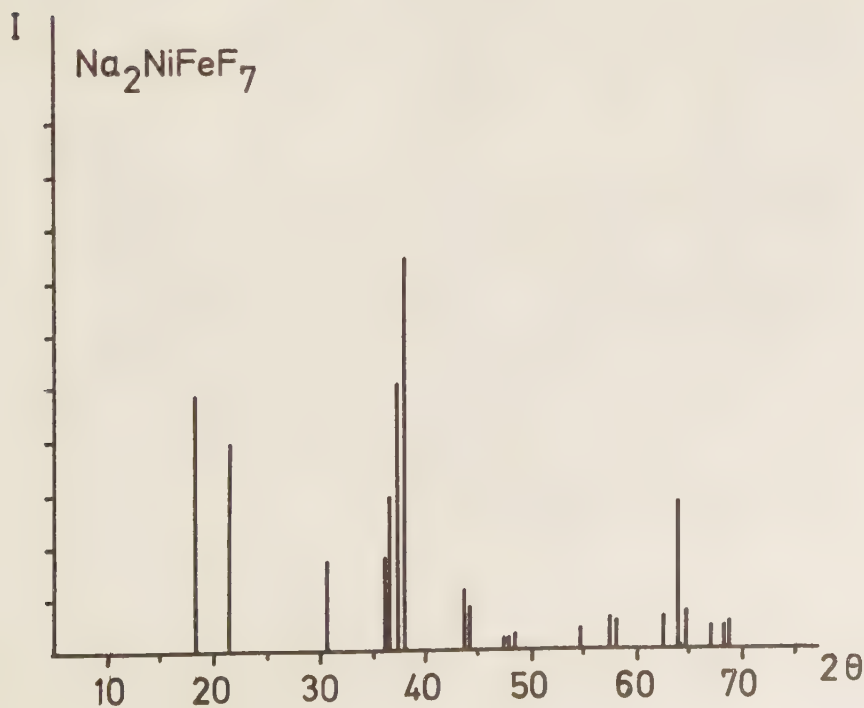
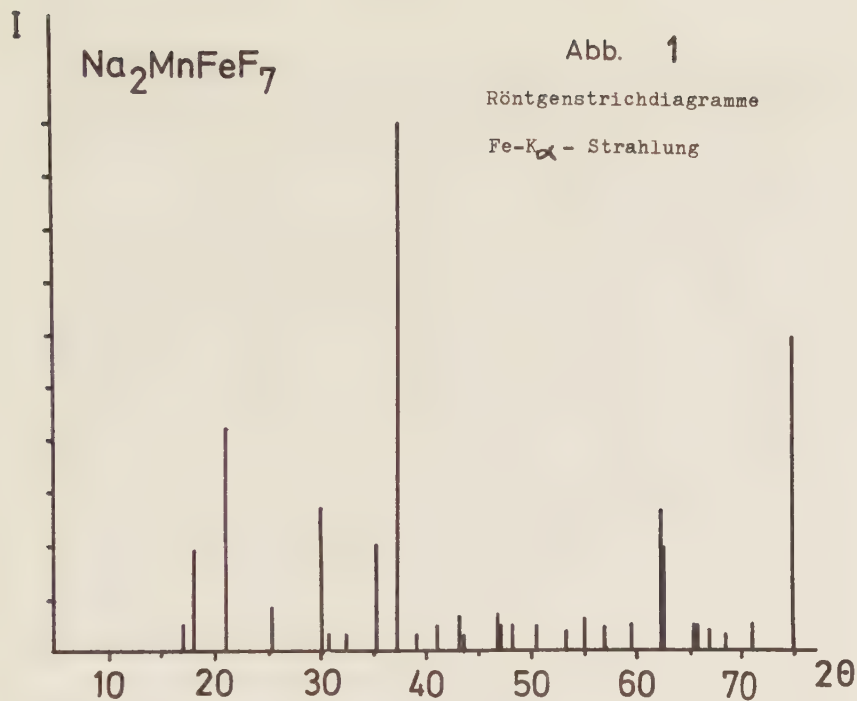
Die Gitterkonstanten dieser offensichtlich isostrukturellen Phasen der dargestellten Verbindungen und der von Courbion und Ferey beschriebenen Verbindungen gleichen Typs (28) sind in Tabelle 2 zusammengestellt (Indizierungen s.Tab.4 - 8) Tabelle 2 enthält daneben auch noch die durch Filmaufnahmen von Einkristallen erhaltenen Gitterkonstanten, die mit den am Vierkreiser (Röntgendaten, im Fall der Eisen-Verbindung auch Neutronendaten) gefundenen übereinstimmen.

Die sich anschließende Abbildung 1 zeigt das Strichdiagramm von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ im Vergleich zu demjenigen eines Vertreters des Weberittyps ($\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$). Der Übersichtlichkeit halber wurde die Indizierung der Linien weggelassen.

	Pulveraufnahmen diese Arbeit	Courbion, Ferey (28)	Einkristallaufnahmen diese Arbeit
$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$	$a = 7.470 \pm 2 \text{ \AA}$ $c = 18.265 \pm 8 \text{ \AA}$	$a = 7.464 \text{ \AA}$ $c = 18.242 \text{ \AA}$	$a = 7.488 \text{ \AA}$ $c = 18.257 \text{ \AA}$
Na_2MnVF_7	$a = 7.477 \pm 2 \text{ \AA}$ $c = 18.274 \pm 6 \text{ \AA}$	$a = 7.479 \pm 3 \text{ \AA}$ $c = 18.253 \pm 8 \text{ \AA}$	$a = 7.492 \text{ \AA}$ $c = 18.261 \text{ \AA}$
$\text{Na}_2\text{MnGaF}_7$	$a = 7.395 \pm 1 \text{ \AA}$ $c = 18.110 \pm 4 \text{ \AA}$	—	—
$\text{Na}_2\text{MnCrF}_7$	—	$a = 7.481 \pm 3 \text{ \AA}$ $c = 18.166 \pm 5 \text{ \AA}$	—
$\text{Na}_2\text{MnAlF}_7$	—	$a = 7.26 \text{ \AA}$ $c = 17.96 \text{ \AA}$	—
$\text{Na}_2\text{MnTiF}_7$	—	$a = 7.537 \pm 3 \text{ \AA}$ $c = 18.423 \pm 6 \text{ \AA}$	—
$\text{Na}_2\text{FeFeF}_7$	$a = 7.431 \pm 2 \text{ \AA}$ $c = 18.258 \pm 6 \text{ \AA}$	—	—
Na_2FeVF_7	$a = 7.436 \pm 1 \text{ \AA}$ $c = 18.262 \pm 5 \text{ \AA}$	—	—

Tabelle 2

Gitterkonstanten hexagonaler Weberitvarianten



Die Indizierung der verschiedenen Röntgenpulverdiagramme wurde mit Hilfe der de Wolff'schen "figure of merit" M_{20} überprüft.

$$M_{20} = Q_{20} / 2 \bar{e} N_{20} \quad (29)$$

In dieser Gleichung bedeuten :

Q_{20}	$1/d^2$ des zwanzigsten beobachteten Reflexes
N_{20}	Zahl der theoretisch möglichen Reflexe mit unterschiedlichem d - Wert bis zum zwanzigsten beobachteten Reflex
$\bar{e}$	Mittelwert der Abweichungsbeträge $Q_{i_{obs}} - Q_{i_{calc}}$

De Wolff gibt auf Grund empirischer Untersuchungen drei Kriterien für diesen Test.

1. $M_{20} < 6$ Indizierung ist zweifelhaft jedoch nicht notwendigerweise falsch.
2. $M_{20} \geq 10$ Sind nicht mehr als zwei Linien unindizierbar, so ist die Indizierung wahrscheinlich korrekt.
3. $M_{20} \geq 10$ Sind alle Linien indizierbar, so ist die Indizierung korrekt.

Nach P.E. Werner wird die Aussagefähigkeit des M_{20} - Tests jedoch durch

$$M_{20_{max}} = \frac{3md_{20}}{8\pi \bar{e} V}$$

eingeschränkt.

Bei einer richtigen Indizierung sollte nach dem dritten de Wolff'schen Kriterium $M_{20} \geq 10$ sein. Mit diesem Wert kann das sogenannte kritische Volumen V_{krit} nach der folgenden Formel berechnet werden.

$$V_{krit} = \frac{3md_{20}}{8\pi \bar{e} 10} \quad (30)$$

d_{20}	d - Wert des zwanzigsten beobachteten Reflexes
m	Reflexmultiplizität
V	Volumen der Elementarzelle

Ist das kritische Volumen kleiner als das Volumen der durch die Indizierung gefundenen Zelle, so ist eine Aussage entsprechend de Wolff's Kriterien zwei und drei nicht möglich.

Ist selbst $M_{20} = 6$ nicht ausreichend, um V_{krit} größer als das Volumen der gefundenen Zelle zu machen, so ist de Wolff's "figure of merit" eher ein Maß für die bei der Berechnung von $\bar{e}$ auftretenden Rundungsfehler, als ein Hinweis auf die Richtigkeit der gefundenen Zelle.

Die folgenden Tabellen enthalten die Indizierungen der dargestellten Substanzen, sowie die für den M_{20} -Test wichtigen Größen. In den Tabellen werden die 2-Theta - Werte gegenübergestellt, da die bei der Berechnung der d-Werte auftretenden Rundungen einen starken Einfluss auf die Berechnung von M_{20} besitzen. Tabelle 3 enthält zur Verdeutlichung dieses Einflusses am Beispiel von Na_2MnFeF_7 und Na_2MnVF_7 die Abhängigkeit des M_{20} -Wertes von der Genauigkeit der verwendeten d-Werte.

Tabelle 3

Genauigkeit von Q	Na_2MnFeF_7	Na_2MnVF_7
3 Stellen	63.80	26.80
4 Stellen	14.83	14.90
5 Stellen	14.79	14.78
6 Stellen	14.77	14.72
13 Stellen	14.70	14.72

Diese Abhängigkeit von der Genauigkeit der d-Werte lässt erkennen, daß die Aussagefähigkeit vieler in der Literatur angegebener Indizierungen, bei denen d-Werte gegenübergestellt werden, nur gering ist, da hier teilweise drei oder gar nur zwei Stellen hinter dem Komma ausgewiesen werden.

Tabelle 4

$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$

$$a = b = 7.470 \pm 2 \text{ \AA}$$

$$c = 18.265 \pm 8 \text{ \AA}$$

$$\gamma = 120^\circ$$

Fe - Strahlung : 1.9373 $\text{\AA}$

h	k	l	2 Theta _{obs}	2 Theta _{calc}	INT	d _{obs}
1	0	0	17.15	17.22	5	6.4965
1	0	1	18.22	18.28	19	6.1179
0	0	3		18.31		
1	0	2	21.08	21.15	42	5.2954
1	0	3	25.20	25.24	8	4.4404
1	1	0	30.00	30.06	27	3.7426
1	1	1	30.65	30.70	3	3.6650
1	1	2	32.50	32.54	3	3.4616
2	0	1	35.40	35.41	20	3.1860
1	1	3		35.43		
1	0	5		35.46		
2	0	2	37.05	37.05	100	3.0488
0	0	6		37.11		
1	1	4	39.15	39.15	3	2.8911
1	0	6	41.20	41.18	5	2.7531
2	0	4	43.05	43.06	7	2.6400
1	1	5	43.65	43.54	3	2.6055
2	1	1	47.12	47.12	7	2.4234
2	0	5		47.15		
1	0	7	47.22	47.19	5	2.4185
2	1	2	48.35	48.42	5	2.3653
2	1	3	50.50	50.54	5	2.2708
3	0	0	53.38	53.38	4	2.1566
2	1	4		53.41		
3	0	2	54.95	54.97	6	2.0995
3	0	3	56.95	56.92	5	2.0317
2	1	5		56.94		
2	0	7		56.97		
0	0	9		57.02		
3	0	4	59.65	59.57	5	1.9476
1	1	8		59.64		
2	2	0	62.45	62.49	27	1.8685
2	0	8	62.51	62.57	20	1.8669
3	1	1	65.65	65.70	5	1.7869
2	2	3	65.75	65.71	5	1.7845
2	1	7		65.76		
1	1	9		65.80		
3	1	2	66.82	66.76	4	1.7592
3	0	6		66.80		
1	0	10		66.88		
2	0	9	68.60	68.59	3	1.7189
3	1	4	70.95	70.91	5	1.6691
2	1	8		70.97		
4	0	2	75.00	74.93	60	1.5912
2	2	6		74.96		
2	0	10		75.04		

$$M_{20} = 14.7$$

$$N_{20} = 38$$

$$e_{\text{max}} = 0.0007055 \text{ bei } 43.65^\circ$$

$$V_{\text{krit}} = 1244.67 \text{ \AA}^3$$

$$V = 882.66 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 5

Na_2MnVF_7 $a = b = 7.477 \pm 2 \text{ \AA}$ $c = 18.274 \pm 6 \text{ \AA}$
 $\gamma = 120^\circ$

Fe - Strahlung : $1.9373 \text{ \AA}$

h	k	l	2 Theta _{obs}	2 Theta _{calc}	INT	d _{obs}
1	0	0	17.18	17.21	5	6.4852
1	0	1	18.31	18.26	27	6.0881
0	0	3		18.30		
1	0	2	21.12	21.13	18	5.2855
1	0	3	25.23	25.22	4	4.4352
1	1	0	30.06	30.03	20	3.7353
1	0	4		30.08		
1	1	2	32.53	32.52	5	3.4585
2	0	1	35.43	35.38	19	3.1834
1	1	3		35.40		
1	0	5		35.44		
2	0	2	37.01	37.01	100	3.0519
0	0	6		37.09		
2	0	4	43.03	43.02	28	2.6412
2	1	2	48.43	48.38	3	2.3616
1	1	6		48.44		
2	1	3	50.43	50.50	4	2.2737
2	1	4	53.43	53.36	14	2.1547
1	0	8		53.44		
3	0	2	54.88	54.92	3	2.1020
2	0	7	57.03	56.93	6	2.0291
0	0	9		56.99		
2	2	0	62.43	62.42	38	1.8691
3	1	1	65.63	65.64	6	1.7874
2	2	3		65.65		
2	1	7		65.71		
3	0	6	66.80	66.74	10	1.7596
1	0	10		66.84		
4	0	2	74.83	74.85	13	1.5943
2	2	6		74.89		
2	0	10	75.03	74.99	12	1.5906

$$M_{19} = 14.7$$

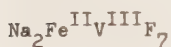
$$N_{19} = 70$$

$$e_{\max} = 0.0005460 \text{ bei } 57.03^\circ$$

$$V_{\text{krit}} = 1266.82 \text{ \AA}^3$$

$$V = 884.75 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 6



$$a = b = 7.436 \pm 1 \text{ \AA}$$

$$c = 18.262 \pm 5 \text{ \AA}$$

$$\beta = 120^\circ$$

Fe - Strahlung : 1.9373 \AA

h	k	l	2 Theta _{obs}	2 Theta _{calc}	INT	d _{obs}
1	0	0	17.27	17.30	6	6.4517
0	0	3	18.30	18.31	27	6.0914
1	0	1	18.42	18.35	5	6.0520
1	0	2	21.25	21.21	50	5.2535
1	0	4	30.19	30.15	15	3.7196
1	1	0		30.20		
1	0	5	35.55	35.50	19	3.1730
1	1	3		35.55		
2	0	1		35.57		
0	0	6	37.10	37.11	75	3.0448
2	0	2	37.25	37.20	100	3.0330
2	0	4	43.20	43.20	13	2.6313
2	1	2	48.67	48.64	9	2.3507
1	1	7	53.92	53.94	5	2.1366
3	0	1	54.09	54.05	15	2.1304
3	0	2	55.29	55.23	15	2.0876
0	0	9	57.05	57.03	19	2.0284
2	0	7		57.09		
2	1	5		57.13		
2	0	8	62.72	62.69	21	1.8613
2	2	0	62.82	62.80	20	1.8586
3	0	5	63.15	63.12	20	1.8499
2	2	1		63.17		
2	2	3	66.02	66.02	9	1.7780
3	1	1		66.04		
2	2	6	75.30	75.26	17	1.5858
4	0	2		75.31		
0	0	12	79.05	79.06	57	1.5220

$$M_{20} = 19.5$$

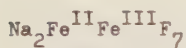
$$N_{20} = 73$$

$$e_{\text{max}} = 0.0004586 \text{ bei } 55.29^\circ$$

$$V_{\text{krit}} = 1565.26 \text{ \AA}^3$$

$$V = 874.50 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 7



$$a = b = 7.431 \pm 2 \text{ \AA} \quad , \quad c = 18.258 \pm 6 \text{ \AA} \\ \gamma = 120^\circ$$

Fe - Strahlung : 1.9373 \AA

h	k	l	2 Theta _{obs}	2 Theta _{calc}	INT	d _{obs}
1	0	0	17.38	17.31	9	6.4112
0	0	3	18.31	18.32	48	6.0881
1	0	1		18.37		
1	0	2	21.22	21.22	29	5.2609
1	0	4	30.23	30.16	31	3.7148
1	1	0		30.23		
1	1	1	30.88	30.86	6	3.6384
1	0	5	35.51	35.52	15	3.1764
1	1	3		35.57		
2	0	1	35.65	35.60	23	3.1644
0	0	6	37.11	37.12	100	3.0440
2	0	2	37.30	37.23	100	3.0291
2	0	4	43.23	43.23	16	2.6296
1	0	7	47.25	47.25	5	2.4171
1	0	8	53.50	53.53	5	2.1521
3	0	0	53.65	53.69	5	2.1465
3	0	1	54.13	54.09	7	2.1289
0	0	9	57.08	57.04	7	2.0274
2	0	7		57.12		
2	0	8	62.78	62.71	40	1.8597
2	2	0	62.88	62.86	40	1.8571
2	1	7	66.03	65.99	5	1.7778
2	2	3		66.07		
3	1	1		66.09		
3	1	2	67.21	67.15	7	1.7502
2	0	10	75.13	75.18	15	1.5888
2	2	6	75.25	75.31	17	1.5867

$$M_{20} = 14.2$$

$$N_{20} = 67$$

$$e_{\text{max}} = 0.0005788 \text{ bei } 62.78^\circ$$

$$V_{\text{krit}} = 1160.03 \text{ \AA}^3$$

$$V = 873.13 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 8

$\text{Na}_2\text{MnGaF}_7$

$$a = b = 7.395 \pm 1 \text{ \AA}$$

$$c = 18.110 \pm 4 \text{ \AA}$$

$$\gamma = 120^\circ$$

Fe - Strahlung : 1.9373 \AA

h	k	l	2 Theta _{obs}	2 Theta _{calc}	INT	d _{obs}
1	0	0	17.33	17.40	4	6.4295
1	0	1	18.45	18.46	18	6.0423
0	0	3		18.47		
1	0	2	21.30	21.35	52	5.2414
1	0	3	25.45	25.48	4	4.3975
1	1	0	30.35	30.37	41	3.7004
1	0	4		30.38		
1	1	2	32.85	32.88	5	3.4257
2	0	1	35.75	35.78	13	3.1558
1	1	3		35.78		
1	0	5		35.79		
2	0	2	37.42	37.43	80	3.0197
0	0	6		37.44		
2	0	3	39.98	40.05	4	2.8335
2	0	4	43.50	43.49	17	2.6140
2	1	1	47.65	47.62	5	2.3980
2	0	5		47.63		
1	0	7		47.63		
2	1	2	48.90	48.94	6	2.3403
1	1	6		48.95		
3	0	0	53.95	53.97	10	2.1355
2	1	4		53.97		
1	0	8		53.98		
3	0	1	54.30	54.37	4	2.1227
1	1	7		54.38		
3	0	2	55.57	55.57	4	2.0780
3	0	3	57.57	57.54	6	2.0116
2	1	5		57.54		
2	0	7		57.55		
0	0	9		57.55		
2	2	0	63.24	63.20	32	1.8476
2	0	8		63.20		
2	2	1	63.45	63.56	10	1.8421
3	1	1	66.50	66.45	7	1.7667
2	2	3		66.46		
3	1	2	67.55	67.52	9	1.7424
3	0	6		67.53		
1	0	10		67.54		
3	1	5	74.85	74.80	8	1.5939
4	0	2	75.85	75.82	21	1.5760
2	2	6		75.82		
2	0	10		75.83		

$$M_{20} = 12.6$$

$$N_{20} = 55$$

$$e_{\text{max}} = 0.0009156 \text{ bei } 63.45^\circ$$

$$V_{\text{krit}} = 1058.27 \text{ \AA}^3$$

$$V = 857.68 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 9

$\text{Na}_2\text{MnGaF}_7$

Hochtemperaturphase

$$a = 7.884 \pm 3 \text{ \AA}$$

$$b = 10.948 \pm 4 \text{ \AA}$$

$$c = 9.323 \pm 3 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

$$\beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 90^\circ$$

Fe - Strahlung : 1.9373 $\text{\AA}$

h	k	l	2 Theta _{obs}	2 Theta _{calc}	INT	d _{obs}
0	0	2	24.10	23.99	65	4.6399
1	2	0	24.85	24.88	60	4.5020
2	0	0	28.45	28.45	100	3.9419
2	0	2	37.57	37.55	21	3.0081
1	1	3	40.65	40.55	52	2.7887
0	4	0	41.45	41.45	20	2.7372
3	1	1	46.25	46.29	8	2.4664
2	1	3	47.93	47.99	7	2.3848
3	2	0	48.33	48.27	14	2.3662
0	3	3		48.34		
0	4	2	48.47	48.46	15	2.3598
2	4	1	52.65	52.62	7	2.1843
3	3	0	54.10	54.03	7	2.1300
0	5	1		54.06		
3	1	3	58.85	58.78	41	1.9717
2	1	4		58.79		
4	0	0		58.87		
0	1	5	63.55	63.60	12	1.8395
4	1	2	65.48	65.49	7	1.7911
0	6	1		65.50		
1	1	5		65.52		
0	5	3		65.53		
0	2	5	66.65	66.57	12	1.7631
4	2	2	68.40	68.41	5	1.7233
1	2	5		68.44		
3	1	4		68.46		
2	6	1	72.90	72.90	3	1.6304
2	5	3		72.93		
3	4	3	73.55	73.54	6	1.6180
2	4	4		73.55		
4	2	3	74.90	74.93	8	1.5930

$$M_{20} = 5.11$$

$$N_{20} = 147$$

$$e_{\max} = 0.0006829 \text{ bei } 66.65^\circ$$

$$V_{\text{krit}} = 417.24 \text{ \AA}^3$$

$$V = 804.71 \text{ \AA}^3$$

Die Indizierung ist auf Grund des M_{20} -Tests zweifelhaft.

Tabelle 10



$a = 7.240 \pm 2 \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$b = 10.324 \pm 3 \text{ \AA}$

$\beta = 90^\circ$

$c = 7.462 \pm 2 \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

Fe - Strahlung : $1.9373 \text{ \AA}$

h	k	l	2 Theta _{obs}	2 Theta _{calc}	INT	d _{obs}
0	1	1	18.40	18.43	48	6.0586
1	0	1	21.45	21.49	39	5.2051
1	2	1	30.65	30.67	17	3.6650
0	3	1	36.10	36.11	17	3.1262
1	3	0	36.35	36.32	29	3.1054
2	1	1		36.34		
0	2	2	37.35	37.37	50	3.0251
2	2	0	38.15	38.15	74	2.9640
2	0	2	43.80	43.78	11	2.5970
0	4	0	44.10	44.08	8	2.5802
0	1	3	47.20	47.23	2	2.4195
1	3	2	47.85	47.86	2	2.3885
2	3	1	48.35	48.34	3	2.3653
2	4	0	54.90	54.89	4	2.1013
3	2	1		54.99		
2	1	3	57.58	57.59	6	2.0113
3	1	2	58.32	58.30	5	1.9880
0	0	4	62.60	62.56	6	1.8645
2	4	2	63.92	63.87	28	1.8300
4	0	0	64.73	64.71	7	1.8095
4	0	1	66.85	66.82	4	1.7585
1	4	3	67.70	67.71	4	1.7390
3	4	1	68.72	68.75	5	1.7163

$M_{20} = 26.3$

$N_{20} = 42$

$e_{\max} = 0.0004176 \text{ bei } 63.92^\circ$

$V_{\text{krit}} = 1499.74 \text{ \AA}^3$

$V = 557.75 \text{ \AA}^3$

Ein Vergleich der Indizierung von $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$, das offensichtlich zur Familie der Weberite gehört (12), mit den Indizierungen von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und den anderen Vertretern dieses Typs zeigt, daß es sich hier um Vertreter eines neuen bisher unbekannten Strukturtyps handelt. Als weitere Informationsquelle bot sich für die Eisenverbindungen die ^{57}Fe - Mössbauerspektroskopie an.

II.3. Mößbauerspektroskopische Untersuchungen

Sowohl von $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ als auch von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ wurden im Temperaturbereich 5 K $\leq$ T $\leq$ 300 K Mößbauerspektren aufgenommen (26).

Die Untersuchungen ergaben, daß $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ bei 94 ± 1 K einen magnetischen Ordnungspunkt besitzt. $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ ist unterhalb von 88 K ferrimagnetisch, wie schon durch Neutronenbeugungsexperimente (18), Suszeptibilitätsmessungen (17), sowie durch Mößbaueruntersuchungen (31) festgestellt wurde.

Ein Vergleich der beiden Mößbauerspektren bei 5 K zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den beiden Verbindungen (s. Abb. 2, 3). Während für den Weberit $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ ein Liniensextett beobachtet wird, erkennt man bei $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ eine deutliche Aufspaltung in zwei Sextetts. Dies deutet auf zwei geringfügig unterschiedliche Eisenumgebungen und damit auf zwei kristallographisch unterschiedliche Eisenpositionen in der $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Struktur. Dies ist mit der Weberitstruktur nicht in Einklang zu bringen, da hier nur eine kristallographische Punktlage für Eisen vorhanden ist (4d in Raumgruppe $\text{Imm}2$).

Das Spektrum des Weberits lässt folgerichtig eine Aufspaltung der Linien nicht erkennen.

Bei Raumtemperatur ergibt sich für beide Verbindungen ein Liniendublett. Die Quadrupolaufspaltung ist nahezu gleich groß ($0.500 \pm 8 \text{ mms}^{-1}$ für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ bzw. $0.518 \pm 8 \text{ mms}^{-1}$ für $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$). Es besteht auch Übereinstimmung in Bezug auf die Isomeriever-schiebung, so daß nur die etwa 30 prozentige symmetrische Verbreiterung der Linien bei $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ als Hinweis auf zwei kristallographisch unterschiedliche Eisenplätze gedeutet werden kann. Unter der Annahme der z-Richtung als Richtung der elektrischen Feldgradienten beider Eisenlagen und einer gegenüber der elektrischen starken magnetischen Wechselwirkung konnte das bei 5 K gemessene Spektrum von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ simuliert werden (32), wobei sich eine zueinander senkrechte Anordnung der magnetischen Momente der beiden Eisenpositionen ergab.

Mössbauerspektren von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$

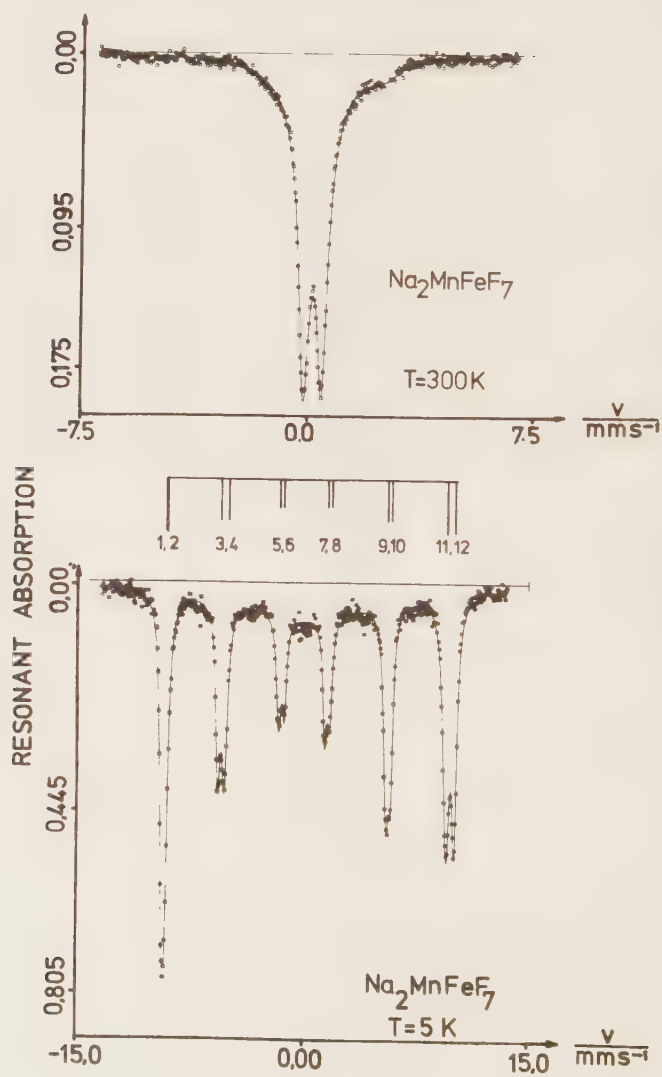


Abb. 2

Mössbauerspektren von $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$

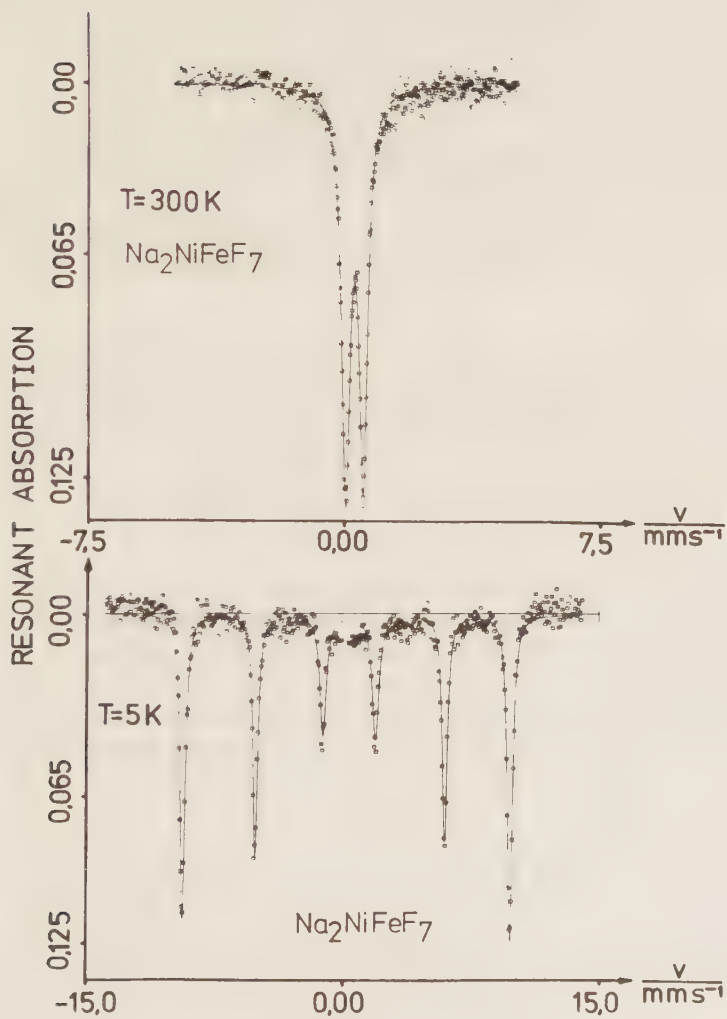


Abb. 3

II.4. Darstellung von Einkristallen

Die aus den Röntgenpulverdiagrammen und den Mössbauerspektren erhaltenen Hinweise auf das Vorliegen eines neuen Strukturtyps ließen es wünschenswert erscheinen, Einkristalle dieser Verbindungen herzustellen. Dies galt ebenfalls für $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$, da auch hier durch vollständige Strukturbestimmung Aussagen über Bindungsabstände und Bindungswinkel ermöglicht werden sollten.

Die Züchtung der Einkristalle von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$, Na_2MnVF_7 und $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ erfolgte aus einer MCl_2 - NaCl Schmelze nach der bei Dance beschriebenen Methode (16) im offenen Platintiegel.



Zunächst wurde im Hochvakuum acht Stunden bei 150°C getrocknet. Unter Argonatmosphäre wurde dann mit $20^\circ \text{C}/\text{Stunde}$ auf 700°C erhitzt. Die Abkühlung erfolgte nach Erreichen dieser Temperatur mit einer Geschwindigkeit von $5^\circ \text{C}/\text{Stunde}$.

Bei 350°C wurde der Tiegel aus dem Ofen genommen.

Nach Auflösen des Schmelzkuchens in Wasser blieben im Fall der Mangan-Eisen Verbindung bis zu $3 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$ große, braune Kristalle mit sehr gut ausgeprägten Kristallflächen zurück.

Die Kristalle der Nickel-Eisen Verbindung waren ähnlich groß.

Die Kristalle der Mangan-Vanadium Verbindung, die auf diese Art erhalten werden konnten, waren maximal $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ groß.

Neben nahezu würfelförmigen Kristallen traten hier auch plättchenförmige Exemplare auf, deren Röntgenfilmaufnahmen und Pulverdiagramme jedoch mit denen der würfelförmigen Kristalle identisch waren.

Die unter dem Polarisationsmikroskop bei Drehung der Kristalle beobachtete einheitliche Auslöschung zeigte, daß die Kristalle nicht verwachsen bzw. verzwillingt und optisch mindestens einachsige waren. Die plättchenförmigen Kristalle der Vanadiumverbindung löschten senkrecht zur Plättchenebene betrachtet in jeder Stellung aus, so daß ihre hexagonale Symmetrie, mit der c-Achse in Richtung der Flächennormalen, auch dadurch erwiesen war.

II.5. Strukturbestimmung von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und Na_2MnVF_7

II.5.1 Einkristallaufnahmen

Von den nach der oben beschriebenen Methode hergestellten Einkristallen wurden einige Exemplare ausgewählt, die klar durchscheinend waren und bei Drehung im polarisierten Licht gleichmäßig auslöschten. Diese Einkristalle wurden in einer luftbetriebenen Mühle zu Kugeln geschliffen.

Nach Justierung auf einem Goniometerkopf wurden von den beiden Substanzen mit Zirkon-gefilterter Molybdänstrahlung Precessionaufnahmen der Ebenen $h0l$, $hk0$, hkl und $hk2$ angefertigt.

Als einzige systematische Auslöschung ergab sich :

$$I_{\text{obs}} = 0 \quad \text{für } 00l \quad l \neq 3n$$

Die Lauesymmetrie des reziproken Gitters ist $3m$.

Zusammen mit der aufgefundenen Auslöschungsbedingung lässt dies folgende mögliche Raumgruppen zu:

$$P 3_1 21, P 3_2 21, P 3_1 12 \quad \text{und} \quad P 3_2 12$$

Die Gitterkonstanten, die aus den Filmaufnahmen erhalten werden konnten, wichen etwas von den Pulverwerten ab. Für a ergaben sich in beiden Fällen etwas höhere, für c etwas niedrigere Werte. Sie sind zusammen mit den Pulverdaten in Tabelle 2 aufgeführt.

II.5.2 Röntgendiffraktometermessungen

Die endgültige Bestimmung der Gitterkonstanten und die Messung der Reflexintensitäten von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und Na_2MnVF_7 erfolgte an zu Kugeln geschliffenen Einkristallen auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf - Nonius.

Gemessen wurde im ω -2 θ Modus mit Graphit - monochromatisierter Mo - K α - Strahlung.

Die Messzeit bestimmte sich im Bereich $t \leq 180$ sec nach der Reflexintensität. Die Untergrundmessung erfolgte zu beiden Seiten des Reflexes mit einem Viertel der jeweiligen Messzeit.

In Tabelle 11 sind zusammengestellt :

Anzahl der gemessenen Reflexe	n_{ges}
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	n_{sym}
Meßbreite	$\Delta\omega$
untere Grenze des Messbereiches	$2\theta_{\text{min}}$
obere Grenze des Messbereiches	$2\theta_{\text{max}}$
hkl Bereich	$h_{\text{min}} \quad h_{\text{max}}$ $k_{\text{min}} \quad k_{\text{max}}$ $l_{\text{min}} \quad l_{\text{max}}$
Radius der Einkristallkugel	r
Absorptionskorrektur	μ_R
Absorptionsgrößen	A_0, BE, X
Gitterkonstanten	a, c
Volumen der Elementarzelle	V
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z
röntgenographische Dichte	D_x

Die Größen A_0 , BE und X erlauben die 2-Theta Abhängigkeit des Absorptionskorrekturfaktors durch die drei-Parametergleichung

$$\text{APS} = \frac{A_0}{1 + BE \cdot \sin X}$$

anzunähern

II.5.3 Neutronendiffraktometermessungen

An einem von Dance erhaltenen Einkristall wurden am FR-II (Projekt 32) des Kernforschungszentrums Karlsruhe Diffraktometeraufnahmen bei Raumtemperatur und bei etwa 40 K durchgeführt.

Die Messung erfolgte mit an Kupfer monochromatisierten Neutronen der Wellenlänge $\lambda = 1.0327 \text{ \AA}$ im $\omega - 2\theta$ Verfahren. Dabei wurde an jeder Stützstelle des jeweiligen Reflexes bis zum Erreichen einer konstanten Monitorzählrate von $2 \cdot 10^5$ Impulsen gemessen. Die Messung des Untergrundes erfolgte zu beiden Seiten des Reflexes im Abstand $\Delta\omega$ vom Reflexmittelpunkt, wobei jeweils die halbe Anzahl der für den Reflex gültigen Stützstellen gemessen wurde. Die Scanbreite $\Delta\omega$ bestimmte sich für jeden Reflex nach dem Beugungswinkel. Die für die Raumtemperaturmessung wichtigen Größen sind zusammen mit den Röntgendaten in Tabelle 11 aufgeführt. Die Messung der magnetischen Reflexe bei 40 K erfolgte unter den gleichen Aufnahmebedingungen im Hochvakuum. Zur Abkühlung diente eine kleine, auf dem 'Joule-Thompson'-Effekt beruhende Kältemaschine. Die Hochvakuumkammer bestand aus Aluminium, um Absorptionseffekte möglichst gering zu halten.

Die Temperaturmessung erfolgte über ein Eisen-Konstantan Thermo-element. Zur Kontrolle wurde außerdem nach jedem zehnten Reflex der bei Raumtemperatur nicht messbare Reflex 003 angesteuert, der unterhalb von 95 K einen sehr starken magnetischen Beitrag erhält. Die Messung wurde jeweils dann unterbrochen, wenn sich Änderungen in der Intensität dieses Kontrollreflexes ergaben.

Dies fand mehrmals statt, da die Vakuumkammer nicht absolut dicht war und durch Kondensation von Wasserspuren die Wärmeisolierung nicht optimal gewährleistet war. Die zehn vor Abbruch der jeweiligen Messung aufgenommenen Reflexe wurden nach Erreichen der Arbeitstemperatur von 40 K erneut angefahren.

Eine Vergrößerung der magnetischen Zelle gegenüber der kristallographischen konnte nicht beobachtet werden.

Die gemessenen Reflexe sind mit den beobachteten und den aus den Lageparametern der Raumtemperaturstruktur berechneten Struktur-faktoren auf Seite 67 ff zusammengestellt.

Tabelle 11

	Na ₂ MnFeF ₇ Röntgen	Neutronen	Na ₂ MnVF ₇ Röntgen
n _{ges}	2536	568	3041
n _{sym}	1367	568	620
$\Delta\omega$	2°	variabel	2°
$\vartheta_{\min}$	3°	4°	5°
$\vartheta_{\max}$	40°	38°	25°
h _{min}	0	0	-4
h _{max}	11	7	7
k _{min}	0	0	-4
k _{max}	11	7	7
l _{min}	-16	-21	-18
l _{max}	16	21	18
r	0.01625 cm	-	0.0175 cm
My·r	0.81	-	0.73
A _o	3.20	-	2.87
BE	0.25	-	0.20
X	2.20	-	2.00
a	7.488 (2) Å	7.488 (2) Å	7.492 (2) Å
c	18.257 (6) Å	18.257 (6) Å	18.261 (7) Å
V	886.53 Å ³	886.53 Å ³	887.67 Å ³
Z	6	6	6
D _x	3.26 g/cm ³	3.26 g/cm ³	3.20 g/cm ³

II.6. Strukturbestimmung von $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$

II.6.1 Einkristallaufnahmen

Von den nach der gleichen Methode wie bei $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und Na_2MnVF_7 hergestellten Einkristallen wurden mit Zirkon gefilterter Molybdänstrahlung Precessionsaufnahmen angefertigt.

Als einzige beobachtete Auslöschungsregel ergab sich :

$$I_0 = 0 \quad \text{für} \quad h + k + l \neq 2n$$

Dies steht in Einklang mit der von Byström für Weberite ($\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$) gewählten Raumgruppe $\text{Imm}2$ (12). Die von Ferguson vorgeschlagenen Raumgruppen Immb und $\text{I}2\text{mb}$ (20) konnten ausgeschlossen werden, da eine ganze Reihe von Reflexen $hk0$ mit $h, k \neq 2n$ beobachtet wurden.

II.6.2 Röntgendiffraktometermessungen

Die Reflexintensitäten wurden auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4, Enraf Nonius, gemessen. Hierzu wurde ein klarer, zu einer Kugel von 0.2 mm Durchmesser geschliffener Einkristall verwendet.

Die endgültigen Gitterkonstanten wurden durch Verfeinerung aus 30 gemessenen Beugungswinkeln bestimmt.

Art der Strahlung und Messzeit stimmten mit den Messbedingungen für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ bzw. Na_2MnVF_7 überein.

Alle weiteren für die Messung wichtigen Größen sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12

	Na ₂ NiFeF ₇ Röntgen
n _{ges}	1355
n _{sym}	527
$\delta\omega$	2°
$\mathcal{J}_{\min}$	6°
$\mathcal{J}_{\max}$	31°
h _{min} h _{max}	0 10
k _{min} k _{max}	0 14
l _{min} l _{max}	0 10
r	0.01 cm
My · r	0.63
A ₀	2.51
BE	0.16
X	2.10
a	7.245 (1) Å
b	10.320 (1) Å
c	7.458 (1) Å
V	557.62 Å ³
Z	4
D _x	3.50 g/cm ³

II.7. Datenreduktion

Die Datenreduktion erfolgte in mehreren Stufen.

Zunächst wurden im Fall der Röntgendaten mit Hilfe einer modifizierten Version des CADLP-Programms (33) die Nettointensitäten und daraus die Lorentz-Polarisations-korrigierten Struktur-faktoren erhalten. Das gleiche Programm wurde verwendet, um eine Kugelabsorptionskorrektur ($\mu_R = 0.81 \text{ Na}_2\text{MnFeF}_7, = 0.73 \text{ Na}_2\text{MnVF}_7, = 0.63 \text{ Na}_2\text{NiFeF}_7$) durchzuführen. Daneben wurde für jeden Reflex die Zählstatistik berechnet. Zur Beschreibung des Programms und der Kugelabsorptionskorrektur s.S. 72 ff.

In einem zweiten Schritt wurde mit Hilfe des DATAX-Programms (34) die Mittelwertbildung symmetrieäquivalenter Reflexe durchgeführt.

Außerdem diente das Programm zur Berechnung der für die spätere Extinktionskorrektur notwendigen Größe BI_0 (s.S. 74).

Die für die Berechnung der Strukturfaktoren erforderliche Lorentzkorrektur im Falle der Neutronendaten von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ erfolgte ebenfalls mit Hilfe des DATAX - Programms.

Der Umfang der nach Abschluss dieser Rechnungen erhaltenen Sätze symmetrieunabhängiger Strukturfaktoren, die für die weiteren Rechnungen verwendet wurden ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	n_{sym}	less than $F_0 \leq 3$
Röntgendaten		
$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$	1367	32
Na_2MnVF_7	620	9
$\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$	527	14
Neutronendaten		
$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$	568	0

Die Rechnungen wurden teilweise (CADLP-Programm) auf den Rechnern TR4 bzw. TR440 der zentralen Rechenanlage der Universität Marburg, teils auf dem Rechner IBM 370/145 des Fachbereiches Geowissenschaften der Universität Marburg durchgeführt.

II.8. Strukturmodell und Verfeinerung der Röntgenstruktur von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$

Mit $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und den anderen, offensichtlich isostrukturellen Verbindungen liegt ein bisher unbekannter Strukturtyp vor, während für $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ die Weberitstruktur wahrscheinlich ist. Die Abmessungen der hexagonalen $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Zelle zeigen eine deutliche Beziehung zum kubischen Pyrochlor $\text{NaCdNi}_2\text{F}_7$ (10):

$$\begin{array}{ll} a_{\text{hex}} = 7.488 \text{ \AA} & a_{\text{kub}}/\sqrt{2} = 7.248 \text{ \AA} \\ c_{\text{hex}} = 18.257 \text{ \AA} & a_{\text{kub}} \cdot \sqrt{3} = 17.75 \text{ \AA} \end{array}$$

Dies lässt eine Verwandtschaft der $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Struktur mit der Pyrochlor-Struktur vermuten. In der Literatur finden sich jedoch keinerlei Angaben über hexagonale Pyrochlorvarianten.

Auf der anderen Seite besteht von der Zellmetrik her möglicherweise ein Zusammenhang mit der rhombischen Weberitstruktur.

So ergeben sich am Beispiel des $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ folgende Verhältnisse:

$$\begin{array}{ll} a_{\text{hex}} = 7.488 \text{ \AA} & a_{\text{rh}} = 7.245 \text{ \AA} \\ & r_{[11]}^{1/2} = 7.325 \text{ \AA} \\ c_{\text{hex}} = 18.257 \text{ \AA} & 3 \cdot d_{(011)} = 18.135 \text{ \AA} \end{array}$$

Zur Aufklärung der Struktur musste also zunächst ein Strukturmodell entworfen werden.

Der Versuch ein Modell mit Hilfe direkter Methoden (MULTAN (35)) zu erhalten scheiterte.

Es musste daher auf Patterson-Methoden zurückgegriffen werden.

Die Schwierigkeit hierbei besteht in den geringen Streuunterschieden zwischen Natrium und Fluor auf der einen bzw. Mangan und Eisen (Vanadium) auf der anderen Seite.

Im Fall der Neutronendaten ergeben sich größere Unterschiede zwischen den einzelnen Streulängen, so daß eine Kombination aus Röntgen- und Neutronen-Patterson erfolversprechend erschien.

In den folgenden Rechnungen wurden alle Reflexe mit Einheitsgewicht berücksichtigt. Es fanden die Atomformfaktoren für neutrale Atome von Doyle und Turner Verwendung (36). Die Formfaktoren für die entsprechenden Ionen von Cromer und Waber (37) lieferten bei der späteren Verfeinerung schlechtere R-Werte.

Beim Vorliegen einer dreizähligen Schraubenachse treten in der dreidimensionalen Pattersonsynthese in der Schicht $uv\frac{1}{3}$ die Abstandsvektoren symmetrieäquivalenter Atome auf.

Im Vorliegenden Fall sollten dies auch sehr starke Peaks sein. Eine Inspektion der Patterson bestätigt dies.

In der folgenden Tabelle sind die Lagen und relativen Höhen der stärksten Peaks aufgeführt.

u	v	w	Röntgen	Neutronen
0	0	0	3870	7170
1/6	1/3	1/3	2168	869
1/6	5/6	1/3	2168	869
2/3	5/6	1/3	2168	869
2/3	1/3	1/3	2370	3726

Neben den Harker - Peaks treten sehr starke Peaks in Höhe $\frac{1}{6}$ und $\frac{1}{2}$ auf.

u	v	w	Röntgen	Neutronen
1/3	1/6	1/6	1332	negativer Wert
5/6	1/6	1/6	1332	negativer Wert
2/3	2/3	1/6	1332	negativer Wert
1/3	2/3	1/6	1718	2510
0	0	1/2	1880	2603

Im Neutronenfall ist Eisen der Kern mit der größten Streulänge ($9.51 \cdot 10^{-13}$ cm (38)). Man kann daher davon ausgehen, daß die Pattersonpeaks $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$, $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{6}$ und $0 \ 0 \ \frac{1}{2}$ alle möglichen Eisen-Eisen Abstandsvektoren enthalten. Daraus folgen, zusammen mit dem Hinweis auf zwei unterschiedliche Eisenplätze durch Mößbauerspektroskopie, für Eisen die Plätze

Fe 1	$\frac{1}{3} \ 0 \ \frac{1}{3}$	(3a)
Fe 2	$\frac{1}{3} \ 0 \ \frac{5}{6}$	(3b),

die den bezeichneten speziellen Positionen der Raumgruppe $P3_121$

entsprechen. Auf Grund der Verteilung der Pattersonpeaks kam nur diese Raumgruppe bzw. deren Enantiomorphe in Frage.

Die in $uv1/6$ und $uv1/3$ im Röntgenfall zusätzlich auftretenden starken Peaks müssen Mangan-Mangan bzw. Eisen-Mangan Vektoren entsprechen. Dies zeigt auch ein Vergleich mit der Neutronenpatterson, wo in $uv1/3$ die vergleichbaren Peaks sehr viel schwächer sind bzw. in $uv1/6$ negative Werte annehmen.

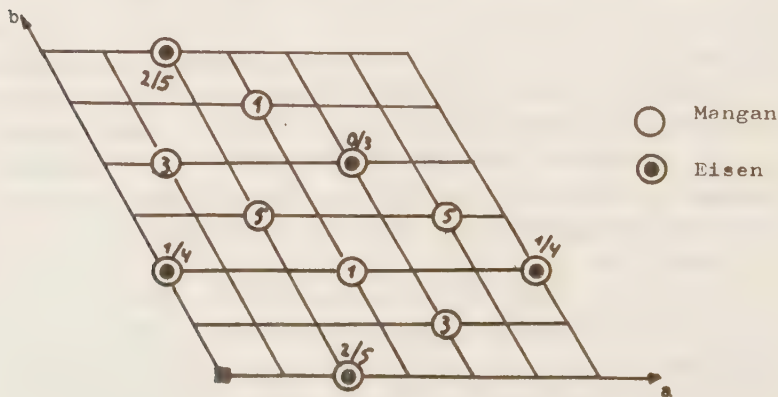
Pattersonpeaks von Mangan-Eisen Abständen müssen im Neutronenfall negativ sein, da Mangan im Gegensatz zu Eisen eine negative Streulänge besitzt, die zudem mit $-3.87 \cdot 10^{-13}$ cm vom Betrag her viel kleiner ist als die entsprechende Streulänge des Eisens. Für die Manganionen ergeben sich aus diesen Befunden als mögliche Lageparameter Werte in der Nähe von

$$1/2 \quad 5/6 \quad 1/6 \quad (6c)$$

was mit der Besetzung einer allgemeinen Position in der genannten Raumgruppe vereinbar wäre.

Eine Projektion dieser Lagen auf die xy - Ebene (s. Abb. 4) lässt mögliche Lagen der 12 Natriumionen erkennen und zwar in der Höhe $1/2$ über den Manganionen, sowie in den beiden speziellen Lagen

$$5/6 \quad 0 \quad 1/3 \quad (3a) \quad \text{und} \quad 5/6 \quad 0 \quad 5/6 \quad (3b)$$



Verteilung der Übergangselemente
Höhenangaben in Sechsteln

Abb. 4

Mit den so gefundenen Kationenlagen wurden zwei Verfeinerungszyklen gerechnet. Die Verfeinerung beschränkte sich auf den Skalierungsfaktor, sowie auf individuelle isotrope Temperaturfaktoren. Der erhaltene R - Wert war mit 0.38 deutlich besser als der für azentrische Strukturen bei statistischer Verteilung der Ladungen zu erwartende Wert von 0.59.

Für die Natriumionen errechneten sich sehr hohe Temperaturfaktoren.

Der zweitstärkste Streuer im Neutronenfall ist das Fluor. Es wurde daher versucht um einen Fe-Fe Vektor Fe-F Vektoren der Länge $1.9 \text{ \AA}$ zu finden.

Um den Pattersonpeak $0 \ 0 \ 1/2$ konnten sechs nahezu oktaedrisch angeordnete Peaks der relativen Höhe 600 gefunden werden, deren Abstand von $0 \ 0 \ 1/2$ genau $1.90 \text{ \AA}$ betrug, sowie zwei Peaks der Höhe 880 mit einem Abstand von $1.83 \text{ \AA}$.

In der folgenden Tabelle sind die Lagen dieser Peaks aufgeführt.

u (48tel)	v (48tel)	w (60tel)
6.5	13	27.6
7	-6	27.6
-13	-6	27.6
13	6	32.4
-7	6	32.4
-6.5	-13	32.4
0	0	24
0	0	36

Dies lässt darauf schliessen, daß sich die Lageparameter aller oder doch zumindest einiger der an die beiden Eisenatome koordinierten Fluoridionen nur in der z-Koordinate unterscheiden, da sonst 12 Eisen-Fluor Vektoren in der Nähe von $0 \ 0 \ 1/2$ beobachtet werden sollten. Zumindest jedoch sechs stark verschmierte Peaks.

Zunächst wurden einige Verfeinerungszyklen mit den Kationenpositionen und der Fluorumgebung eines Eisenions (3 Fluor) gerechnet. Die Verfeinerung beschränkte sich wieder auf den Skalierungsfaktor und individuelle isotrope Temperaturfaktoren. Der R - Wert sank hierbei auf 0.34. Auch jetzt ergaben sich noch sehr hohe Temperaturfaktoren für die Natriumionen, sowie für eines der Fluoridionen.

Im Anschluss wurde für das zweite Eisenion die gleiche Fluor-koordination eingegeben, wobei sich nur die z- Koordinaten um 1/2 unterschieden. Nach zwei Verfeinerungszyklen ergab sich ein R - Wert von 0.24. Für eines der Fluoridionen ergab sich ein sehr hoher Temperaturfaktor.

Eine daraufhin durchgeführte Differenzenfouriersynthese zeigte, daß diese Lage falsch war.

Die Lagen der Natriumatome, die ebenfalls sehr hohe Temperaturfaktoren besaßen, wurden jedoch bestätigt.

Daneben konnten auch die richtige Fluorposition, sowie das im Modell noch fehlende siebente Anion gefunden werden.

Ausgehend von den jetzt vorliegenden Lageparametern wurden anschliessend alle möglichen Atomkoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Der R - Wert sank bis auf 0.13. Die daraufhin durchgeführte Inspektion der $F_o - F_c$ Liste zeigte, daß eine starke Schädigung durch sekundäre Extinktion vorlag.

Nach Ausführung einer Korrektur bezüglich sekundärer Extinktion (s.S. 74) sank der R - Wert bis auf 0.09, um am Ende der anschliessend durchgeführten anisotropen Verfeinerung bis auf 0.03 abzusinken.

Die Abweichung der gefundenen Atomlagen von den aus der Patterson erhaltenen war minimal.

Nur beim Natrium 3 zeigte sich eine geringe Abweichung von der zunächst angenommenen speziellen dreizähligen Lage, so daß hier eine statistische Unterbesetzung einer allgemeinen Lage angenommen werden musste. Für die anderen in speziellen Lagen auftretenden Ionen (Eisen und Natrium 2) ergab sich keine derartige Änderung.

II.8.1 Verfeinerung der Neutronenstruktur von Na_2MnFeF_7

Zur Verfeinerung der Neutronendaten wurde gleich zu Beginn der Extinktionsparameter freigegeben. Als Startsatz wurden die von den entsprechenden Röntgendaten erhaltenen Werte eingesetzt. Die Verfeinerung schloss mit einem R - Wert

von 0,045 ab. Bis auf die Temperaturfaktoren von Mangan ergaben sich keine wesentlichen Unterschiede zu den durch die Röntgendaten erhaltenen Werten. Die Temperaturfaktoren von Mangan waren jedoch zwischen vier- und sechsmal größer.

Aus diesem Grund wurden die Streulängen der Kationen in einem weiteren Verfeinerungszyklus ebenfalls freigegeben.

Während sich bei Eisen und zweien der drei Natriumionen keine signifikanten Änderungen ergaben, waren diese bei Mangan und dem dritten Natriumion sehr groß.

In einem nächsten Schritt wurden daher die Streulängen von Eisen, Natrium 1 und Natrium 3 wieder auf ihre ursprünglichen Werte gesetzt und neben den Lage- und Temperaturparametern nur noch die Streulängen von Mangan und Natrium 2 verfeinert. Am Schluss dieser Prozedur betrug der R - Wert 0,031.

Die Streulänge von Mangan hatte sich von -3,87 auf -1,96, die von Natrium 2 von 3,62 auf 2,68 geändert.

Nimmt man eine teilweise Mischung der Plätze an, so errechnet sich auf den Manganplätzen ein Anteil von etwa 26 % Natrium.

Ähnliches liess sich im Röntgenfall nicht feststellen, so daß man von einem präparationsbedingten Effekt ausgehen muss.

Die beiden untersuchten Einkristalle stammten aus verschiedenen Chargen.

II.8.2 Verfeinerung der Röntgenstruktur von Na_2MnVF_7

Die Pattersonsynthese der Röntgendaten von Na_2MnVF_7 war in Bezug auf Verteilung und relative Höhe der auftretenden Peaks mit denjenigen von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ identisch. Deshalb wurde auch hier ausgehend von den Werten für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ gleich anisotrop verfeinert. Eine Freigabe der Multiplier von Mangan und Na2 brachte keine signifikante Änderung dieser Parameter, so daß sie wieder auf ihre ursprünglichen Werte zurückgesetzt werden konnten. Die Verfeinerung schloss mit einem R - Wert von 0,051. Wesentliche Unterschiede zwischen den für diese Verbindung erhaltenen Werten und denen von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ bestehen nicht.

In der folgenden Diskussion der Ergebnisse wird, sofern nicht anders vermerkt, nur auf die Röntgenergebnisse Bezug genommen.

II.9. Beschreibung der Struktur

II.9.1 Allgemeines

In den Strukturen vom $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ - Typ existieren zwei kristallographisch unterschiedliche Plätze für die dreiwertigen Kationen. Eines, im Folgenden Eisen 2 (Vanadium 2) genannt, bildet zusammen mit den zweiwertigen Kationen und den zugehörigen Fluoridionen Schichten, wie sie von den hexagonalen Bronzen, den Pyrochloren und Weberiten her bekannt sind, wobei Ketten von M-II-F_6 Oktaedern durch Fe_2 (V_2)- F_6 Oktaeder miteinander verknüpft sind. Das andere dreiwertige Kation, im Folgenden Eisen 1 (Vanadium 1) genannt, dient zur Verknüpfung dieser Schichten, die jeweils um 120° gegeneinander verdreht sind.

Die Verknüpfung erfolgt ebenfalls über die zweiwertigen Kationen. Während alle das Manganion umgebenden Anionen gleichzeitig zu zwei Oktaedern gehören, gilt dies bei den dreiwertigen Kationen nur für vier Liganden.

Zwei der Fluoridionen bleiben unverbrückend und unterstreichen die Tendenz höherwertiger Kationen zur Ausbildung isolierter Oktaeder. Für das die Schichten verknüpfende Eisen 1 (Vanadium 1) sind diese beiden terminalen Anionen benachbart, während sie beim in den Schichten liegenden Eisen 2 (Vanadium 2) in trans - Stellung zueinander stehen.

In Abb. 5 ist die Struktur von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ stereographisch dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden nur für die Darstellung der Kationen die thermischen Schwingungsellipsoide gewählt. Die Anionen befinden sich an den Ecken der eingezeichneten Oktaeder. Abb. 5a zeigt einen Ausschnitt der Struktur von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ zur Verdeutlichung der Oktaederverknüpfung in den Schichten.

II.9.2 Ionenabstände und Bindungswinkel

Bei Eisen 1 (Vanadium 1) liegen die beobachteten M-III-F Abstände zwischen $1.918 \text{ \AA}$ ($1.904 \text{ \AA}$) für die terminalen Fluoridionen in cis- und $1.953 \text{ \AA}$ ($1.941 \text{ \AA}$) für die zwei in trans- Stellung dazu befindlichen verbrückenden Anionen. Die beiden restlichen, ebenfalls verbrückenden Liganden besitzen einen Abstand von $1.925 \text{ \AA}$ ($1.937 \text{ \AA}$). Wie schon an anderer Stelle beschrieben (39,40,41), rücken also

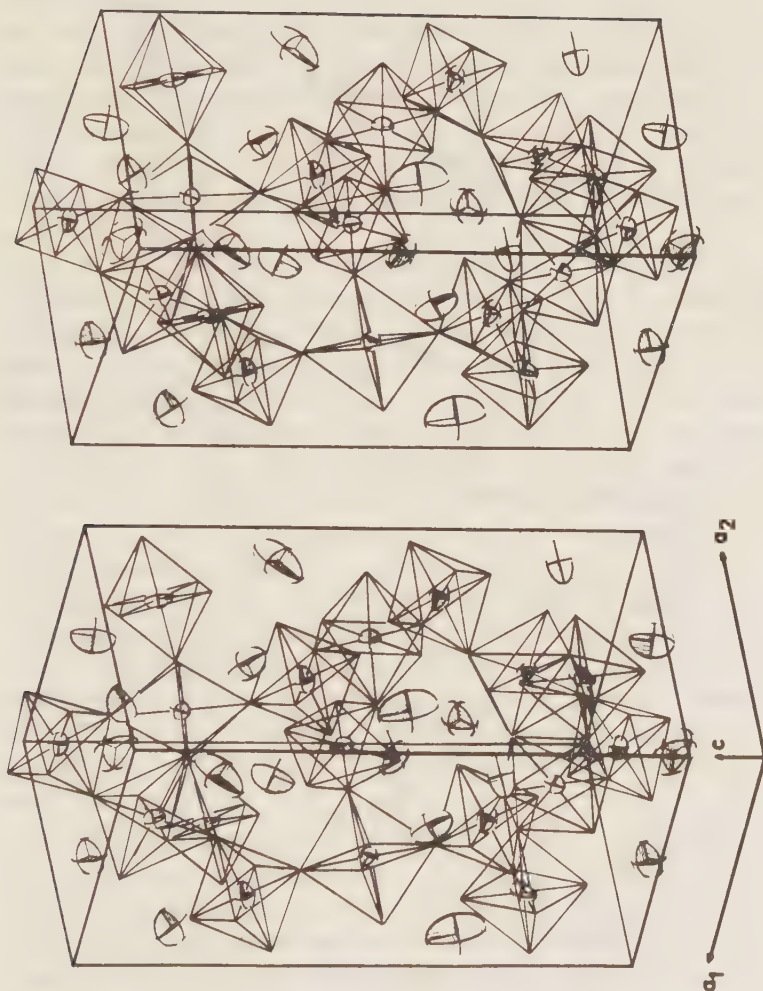


Abb. 5

stereoskopische Darstellung von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$

Bei den dargestellten Schwingungsellipsoiden handelt es sich um die 50 Prozent Aufenthaltswahrscheinlichkeit-Ellipsoide der thermischen Schwingung.

auch hier die endständigen F - Ionen näher an das Zentralion heran. Der Mittelwert stimmt mit $1.932 \text{ \AA}$ mit dem für isolierte Eisen-Fluor Oktaeder in $\text{Rb}_2\text{NaFeF}_6$ gefundenen überein (42). Er ist jedoch größer als in den zum Vergleich besser geeigneten Schichtstrukturen AFeF_4 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), in denen ebenfalls vier verbrückende und zwei terminale Liganden auftreten. Die Mittelwerte $\text{Fe-F} = 1.910 \text{ \AA}$ (K), $1.918 \text{ \AA}$ (Rb) und $1.928 \text{ \AA}$ (Cs) setzen sich auch hier aus vier längeren Abständen zu den Brückenliganden und zwei kürzeren zu den terminalen zusammen. (39, 40, 41)

Aus den Neutronendaten für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ wurden geringfügig kleinere Werte erhalten. Der Mittelwert ist hier mit $1.927 \text{ \AA}$ genauso groß wie der für Na_2MnVF_7 durch Röntgenstrukturanalyse erhaltene Wert. Während jedoch bei der Eisen-Verbindung die Abstände zu den vier Brückenliganden, in Gruppen von jeweils zweien, relativ starke Abweichungen voneinander aufweisen ($0.028 \text{ \AA}$ bei den Röntgendaten, $0.024 \text{ \AA}$ bei den n - Daten, bei Standardabweichungen von 3 bis 4 in der letzten Stelle) sind für die Vanadiumverbindung alle vier Abstände innerhalb der Standardabweichung gleich groß.

Die Bindungswinkel $\text{F-M}^{\text{III}}\text{-F}$ innerhalb der Oktaeder liegen für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ zwischen 84.9° und 95.0° . Für Na_2MnVF_7 ergeben sich geringfügig andere Werte (84.3° bis 95.2°).

Die Abweichung der Winkel trans-ständiger Liganden von 180° nimmt für die Ligandenpaare, die ein terminales F-Ion enthalten, mit 2.1° (1.7°) den größten Wert an. Für das verbleibende Ligandenpaar ist die Abweichung von der Linearität mit 0.8° (0.7°) sehr viel geringer.

Bei Eisen 2 (Vanadium 2) liegen die Kation-Anion Abstände zwischen $1.936 \text{ \AA}$ ($1.914 \text{ \AA}$) und $1.953 \text{ \AA}$ ($1.951 \text{ \AA}$).

Bei der Vanadiumverbindung ist auch hier der Abstand zu den terminalen Liganden der kürzeste. Für die Eisen-Verbindung ergeben sich jedoch umgekehrte Verhältnisse. Hier ist der Abstand zu den terminalen F-Ionen, wie in den später zu beschreibenden Weberiten, der größte auftretende.

Die aus Röntgen- und Neutronen- Daten ermittelten Werte unterscheiden sich bei der Eisen-Verbindung innerhalb der Standardabweichung nicht voneinander. Die vier auch dem Mangan koordinierten Anionen besitzen in allen Fällen innerhalb der Standardabweichung gleiche Abstände.

Als Mittelwert innerhalb der Eisen 2 (Vanadium 2)-F₆ Oktaeder ergibt sich ein Wert von 1,942 Å (1,934 Å).

Die für die Eisen-Verbindung erhaltenen Abstände sind größer als alle für ähnliche Schichtstrukturen erhaltenen Werte. Sie sind nur etwas kleiner als der bei Cs₃Fe₂F₉ erhaltene Wert von 1,95 Å (43).

Die Bindungswinkel innerhalb der M^{III}-F₆ Oktaeder streuen weniger stark um 90° als im Fall von FeI (VI).

Sie liegen für Na₂MnFeF₇ zwischen 85,7° und 94,1° bzw. für Na₂MnVF₇ zwischen 84,3° und 94,9°.

Noch deutlicher wird dies bei den trans-ständigen Ligandenpaaren.

Die Abweichung von der Linearität beträgt für die terminalen Fluoridionen 0,6° (1,7°) und für die beiden restlichen, verbrückenden Anionenpaare 0,1° (0,9°).

Die Fluor-Fluor Abstände in den M^{III}-F₆ Oktaedern zwischen den Schichten sind mit einem Mittelwert von 2,731 Å bei der Mangan-Eisen-Verbindung und 2,724 Å bei der Vanadium-Verbindung größer als der für 2r_F- errechnete Wert von 2,66 Å.

Für die M^{III}-F₆ Oktaeder innerhalb der Schichten ergeben sich mit 2,745 Å bzw. 2,734 Å noch größere Werte.

In den Mangan-Fluor Oktaedern sind die Abstandsunterschiede geringer als in den M^{III}-F₆ Oktaedern. Größere Unterschiede treten nur bei den Neutronendaten von Na₂MnFeF₇ auf, was jedoch mit der schon beschriebenen Mischung von Natrium und Mangan zusammenhängen könnte. Die Mittelwerte sind mit 2,080 Å (n-Daten 2,077 Å) für die Eisen-Verbindung und 2,074 Å für die Vanadium-Verbindung nahezu gleich groß, jedoch signifikant kleiner als in MnF₂ mit 2,122 Å (44). Die Mittelwerte der Fluor-Fluor Abstände innerhalb der Mangan-Fluor Oktaeder sind fast gleich groß und nehmen mit 2,937 Å für Na₂MnFeF₇ und 2,930 Å für Na₂MnVF₇ ebenfalls größere Werte an, als die Radiensumme von 2,66 Å.

Die Abweichungen der Bindungswinkel F-Mn-F von 90° liegen für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ zwischen 83.1° und 99.8° bzw. für Na_2MnVF_7 zwischen 83.9° und 98.4° . Auch die Abweichung der Bindungswinkel trans-ständiger Liganden von 180° ist größer als in den $\text{M}^{\text{III}}\text{-F}_6$ Oktaedern. Sie liegen innerhalb der Mangan-Fluor Ketten bei 3.9° (3.6°) und bei den gleichzeitig auch mit dreiwertigen Kationen koordinierten Ionenpaaren zwischen 3.0° und 3.5° für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ bzw. 2.7° und 3.4° für Na_2MnVF_7 .

Die Verbrückung der Mangan - Zentren in den Ketten $(\text{MnF}_3)^-$ erfolgt über einen relativ kleinen Brückenwinkel von 128.8° bei $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und einen etwas größeren von 130.5° bei Na_2MnVF_7 . Er liegt damit im Bereich des Brückenwinkels in MnF_2 (etwa 130°). Die Verknüpfung der Mangan-Fluor Oktaeder erfolgt in den Schichten über Eisen2 (Vanadium2)- Fluor Oktaeder. Es treten zwei geringfügig, jedoch signifikant unterschiedliche Verbrückungswinkel Fe2-F-Mn (V2-F-Mn) auf. Im Fall der Eisen-Verbindung betragen sie 136.2° und 137.5° . Ihre Differenz entspricht etwa 6 - 7 σ .

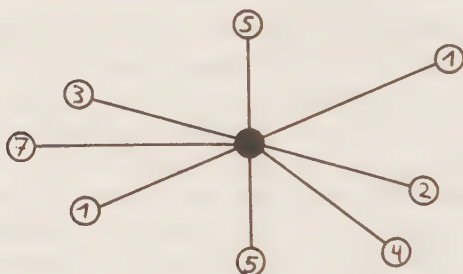
Für die Vanadium-Verbindung lauten die netsprechenden Werte 136.1° und 138.8° . Auch hier entspricht die Winkeldifferenz dem 6 - 7 fachen der Standardabweichung.

Bei der Verknüpfung der Schichten über Eisen1 (Vanadium 1)- Fluor- Oktaeder treten ebenfalls zwei unterschiedliche Verbrückungswinkel Fe1-F-Mn (V1-F-Mn) auf. Im Gegensatz zu den Verhältnissen innerhalb der Schichten liegen die Unterschiede hier jedoch bei etwa 50 σ für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ bzw. etwa 20 σ für Na_2MnVF_7 .

Einer der Winkel liegt mit 135.3° (135.5°) im Bereich der Verbrückungswinkel Fe2-F-Mn (V2-F-Mn). Es handelt sich hierbei um die Verbrückung über ein Fluoridion, dessen trans-ständiger Partner auf der Eisen (Vanadium)- Seite keine Verbrückungsfunktion besitzt. Der andere Winkel ist mit 144.8° für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ bzw. 142.6° für Na_2MnVF_7 sehr viel größer. Der dem verbrückenden Fluoridion auf der Eisen (Vanadium)- Seite in trans-Stellung gegenüber stehende Ligand besitzt ebenfalls eine Verbrückungsfunktion.

In den Verbindungen treten außerdem drei kristallographisch unterschiedliche Natriumionen auf. Zwei davon zwischen den Schichten (Na1, Na2) und eines in den Schichten (Na3).

Natrium 1 zeigt eine verzerrte hexagonal bipyramidale Achter-Koordination, wobei eines der Basis - Fluoridionen aus der Ebene herausgelenkt ist (s. Abb. 6).



Fluorumgebung von Natrium 1

Abb. 6

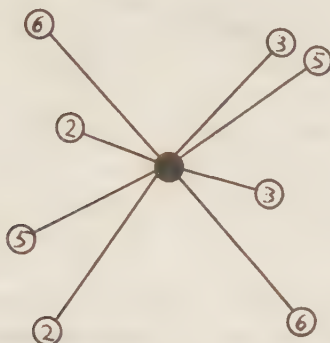
Die axialen Fluoridionen besitzen unterschiedliche Abstände. Es handelt sich dabei um einen kurzen Abstand von $2.272 \text{ \AA}$ ($2.276 \text{ \AA}$) und einen etwas längeren von $2.421 \text{ \AA}$ ($2.436 \text{ \AA}$).

Der Mittelwert dieser beiden Abstände entspricht in etwa dem Wert der Radiensumme von $2.35 \text{ \AA}$. Bei den beiden Liganden handelt es sich um die trans-ständigen, terminalen F-Ionen der $\text{Fe}_2(\text{V}_2)\text{-F}_6$ Oktaeder, bei denen der $\text{M}^{\text{III}}\text{-F}$ Abstand mit $1.953 \text{ \AA}$ ($1.941 \text{ \AA}$) verhältnismäßig groß ist. Der Winkel F-Na1-F weicht für diese beiden Anionen um etwa 5° von 180° ab.

Innerhalb der "hexagonalen" Basisfläche sind die Natrium-Fluor Abstände mit einem Mittelwert von $2.680 \text{ \AA}$ ($2.690 \text{ \AA}$) sehr viel größer. Einer dieser Liganden besitzt mit $3.028 \text{ \AA}$ ($3.037 \text{ \AA}$) einen extrem großen Abstand.

Für alle acht Natrium-Fluor Abstände im Na1-F_8 Polyeder ergibt sich ein Mittelwert von $2.596 \text{ \AA}$ ($2.607 \text{ \AA}$).

Die Koordinationssphäre des wie Natrium 1 zwischen den Schichten liegenden Natrium 2 kann als stark verzerrter Würfel beschrieben werden (s. Abb. 7).

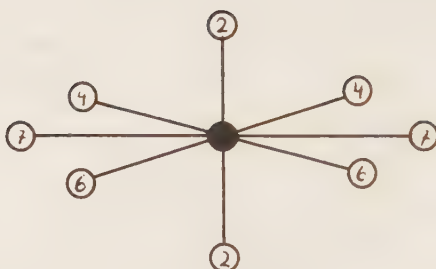


Fluorumgebung von Natrium 2

Abb. 7

Bei der Mangan-Eisen Verbindung ergeben sich vier nahezu gleiche Abstände und je zwei größere und kleinere. Die Abstände innerhalb des $\text{Na}_2\text{-F}_8$ Polyeders der Mangan-Vanadium Verbindung sind etwa gleich groß. Man kann hier zwei Vierergruppen erkennen, in denen sich die Abstände innerhalb der Standardabweichungen nicht unterscheiden. Als Mittelwerte wurden mit $2.686 \text{ \AA}$ für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und $2.706 \text{ \AA}$ für Na_2MnVF_7 deutlich größere Werte erhalten, als für die anderen Natrium-Fluor Polyeder.

Das in den Schichten liegende Natrium 3 besitzt eine ähnliche Fluor-Umgebung wie Natrium 1. Sie ist jedoch regulärer (s. Abb. 8). Die im Vergleich zu Natrium 1 noch kürzeren axialen Abstände unterscheiden sich nur geringfügig. Die Werte von $2.102 \text{ \AA}$ ($2.102 \text{ \AA}$) für das erste und $2.146 \text{ \AA}$ ($2.178 \text{ \AA}$) für das zweite Anion unterschreiten die Radiensumme von $2.35 \text{ \AA}$ beträchtlich und gehören zu den kürzesten bisher bekannten Na-F Abständen. Ähnlich kurze Abstände wurden bisher nur bei $\beta\text{-Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{F}_2$ (45) und $\text{Na}_2\text{MnCrF}_7$ (46) aufgefunden.



Fluorumgebung von Natrium 3

Abb. 8

Bei den beiden Liganden handelt es sich um die cis-ständigen, terminalen Fluoridionen der $\text{FeI}(\text{VI})-\text{F}_6$ Oktaeder, bei denen der $\text{M}^{\text{III}}-\text{F}$ Abstand mit $1.918 \text{ \AA}$ ($1.904 \text{ \AA}$) der kürzeste in diesen Oktaedern auftretende ist. Der Winkel $\text{F}-\text{Na3}-\text{F}$ weicht in beiden Verbindungen um etwa 16° von 180° ab.

Wie bei Natrium 1 so tritt auch hier innerhalb der "hexagonalen" Basisfläche ein sehr langer Natrium-Fluor Abstand von $3.140 \text{ \AA}$ ($3.128 \text{ \AA}$) auf. Die Abstandsmittelwerte innerhalb der Basis betragen $2.752 \text{ \AA}$ für die Mangan-Eisen- und $2.737 \text{ \AA}$ für die Mangan-Vanadium-Verbindung. Die Mittelwerte für das gesamte Koordinationspolyeder unterscheiden sich mit $2.595 \text{ \AA}$ ($\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$) bzw. $2.588 \text{ \AA}$ (Na_2MnVF_7) innerhalb der Standardabweichungen nicht von den Werten für Natrium 1.

II.9.3 Beste Ebenen durch die Natrium-Fluor Polyeder

Ein besserer Eindruck von den Koordinationssphären der Natriumionen Na1 und Na3 konnte durch Berechnung der besten Ebene durch die "hexagonale" Basisfläche erhalten werden.

Für Natrium 1 umfasste der Satz die Ebene bestimmender Ionen neben dem Kation die Anionen F1_1 , F1_2 , F2 , F3 und F7 . Das Anion F4 wurde weggelassen, da es ganz offensichtlich nicht in einer Ebene mit den anderen Ionen liegt.

Im Fall von Natrium 3 wurden zur Bestimmung der besten Ebene neben dem Kation alle Anionen bis auf die beiden axialen Anionen $F2_1$ und $F2_2$ herangezogen.

Das Ergebnis der Rechnungen zeigte, daß im Fall von Natrium 1 das Kation aus der Ebene herausgerückt ist. Während die fünf Anionen im Fall von Na_2MnFeF_7 (R $\bar{o}$) Abstände zwischen 0.018 Å und 0.065 Å besitzen, beträgt die Auslenkung für Natrium 1 0.225 Å. Dies bedeutet, daß das Kation im Mittel fünf Mal weiter aus der Ebene herausgelenkt ist, als die Anionen.

Für die Neutronendaten von Na_2MnFeF_7 und die Röntgendaten von Na_2MnVF_7 ergeben sich ähnliche Verhältnisse.

Im Fall von Natrium 3 liegen alle die Ebene bestimmenden Ionen nur unwesentlich außerhalb der Ebene (Na_2MnFeF_7 : Röntgendaten maximal 0.055 Å, Neutronendaten 0.060 Å. Na_2MnVF_7 : Röntgendaten maximal 0.055 Å).

Für die Anionen ergibt sich dabei eine schwache, jedoch deutlich erkennbare Sesselanordnung.

Ein interessantes Ergebnis der Rechnungen ist, daß im Fall von Natrium 3 die beiden axialen Fluoridionen nahezu gleiche Abstände von der besten Ebene besitzen.

Für die Kation - Anion Abstände ergeben sich im Fall der axialen Liganden Unterschiede zwischen 0.04 Å (R $\bar{o}$. Na_2MnFeF_7) und 0.08 Å (n- Na_2MnFeF_7). Die Abstandsunterschiede zu der besten Ebene liegen dagegen um eine Größenordnung niedriger und zwar zwischen 0.001 Å (R $\bar{o}$. Na_2MnFeF_7) und 0.006 Å (R $\bar{o}$. Na_2MnVF_7). Die Ebene durch das Koordinationspolyeder von Natrium 3 liegt parallel zur y - Achse. Ihre Flächennormale schliesst mit der Flächennormalen der besten Ebene durch das Natrium 1-Koordinationspolyeder einen Winkel von etwa 64° ein.

Die Ebenengleichungen, sowie die Ergebnisse der Abstandsrechnungen sind in Tabelle 48 zusammengestellt.

Tabelle 13 enthält eine Zusammenfassung der Lageparameter von Na_2MnFeF_7 und Na_2MnVF_7 .

Tabelle 13a enthält die Bindungsabstände und Bindungswinkel dieser Verbindungen.

II.10. Vergleich von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ bzw. Na_2MnVF_7 mit $\text{Na}_2\text{MnCrF}_7$

Ausgehend von den Lage- und Temperaturparametern von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ konnte Courbion (46) für die Verbindung $\text{Na}_2\text{MnCrF}_7$ auf Grund von Einkristallmessungen den gleichen Strukturtyp bestätigen.

Die Strukturparameter, sowie die daraus abgeleiteten Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in den Tabellen 26a,b, 47a zusammengestellt.

Wie für Eisen bzw. Vanadium 1 in $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ bzw. Na_2MnVF_7 so ergeben sich auch für Chrom 1 in $\text{Na}_2\text{MnCrF}_7$ die kürzesten Abstände zu den in cis-Stellung zueinander angeordneten terminalen Liganden. Ebenso besitzen die zu diesen Liganden trans-ständigen Fluoridionen mit Verbrückungsfunktion die längsten Abstände innerhalb des M-III- F_6 Oktaeders.

Die Bindungswinkel innerhalb des CrI-F_6 Oktaeders liegen zwischen 86.1° und 94.3° und weichen damit etwas weniger von 90° ab als in der Eisen- oder Vanadium-Verbindung.

Auch die Abweichung der Winkel trans-ständiger Liganden von 180° ist für Ligandenpaare, die ein terminales Anion enthalten mit 1.7° größer als für das verbleibende, nur verbrückende Liganden enthaltende Paar mit 0.7° .

Für Chrom2 ergeben sich ähnliche Verhältnisse wie für Eisen2 in $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$. Wie dort so tritt auch hier der längste Kation-Anion Abstand zu den in trans-Stellung zueinander angeordneten terminalen Liganden auf.

Auch hier weichen die Bindungswinkel weniger stark von 90° ab als in der Eisenverbindung.

Eine Erklärung für die unterschiedlichen Abstandsverhältnisse in $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und $\text{Na}_2\text{MnCrF}_7$ auf der einen und Na_2MnVF_7 , wo der Abstand zu den terminalen Liganden im V2-F_6 Oktaeder der kleinste ist, auf der anderen Seite, könnte in der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration gefunden werden. Sowohl für Eisen-III ($t_{2g}^3 e_g^2$) als auch für Chrom-III (t_{2g}^3) ergibt sich sphärische Geometrie und damit eine stärkere Abschirmung der Kernladung als für Vanadium-III (t_{2g}^2).

Daß ähnliche Verhältnisse für die zwischen den Schichten angeordneten M-III-F₆ Oktaeder nicht beobachtet werden, muss mit geometrischen Faktoren erklärt werden.

Zwar ist auch hier der Abstand Zentralion - terminales Anion für die Vanadium-Verbindung kleiner als für die Eisen-Verbindung. Eine weitere Aufweitung der Bindung scheitert jedoch an dem extrem kurzen Abstand dieser Liganden zu dem in den Schichten liegenden Natrium 3. Diese Abstände betragen für Na₂MnFeF₇ 2.102 Å bzw. 2.146 Å, für Na₂MnVF₇ 2.102 Å bzw. 2.178 Å und für Na₂MnCrF₇ 2.111 Å bzw. 2.111 Å.

Die Unterschiede der Abstände in der Eisen- bzw. der Vanadium-Verbindung liegen daran, daß hier mit einer statistischen Unterbesetzung einer allgemeinen Lage gerechnet wurde, während im Fall der Chrom-Verbindung mit spezieller Punktlage gerechnet wurde.

Der mittlere Bindungsabstand im Mangan-Fluor Polyeder liegt mit 2.060 Å deutlich unter dem Wert der Eisen- bzw. der Vanadium-Verbindung (2.080 Å bzw. 2.074 Å). Eine Erklärung für diesen Umstand muss ebenfalls in geometrischen Gründen, nämlich der im Vergleich zu Eisen und Vanadium geringeren Größe des Cr-III- Kations gesucht werden.

Wie schon in Na₂MnFeF₇ und Na₂MnVF₇ so ist die Umgebung des Manganions auch in der Chrom-Verbindung weniger regulär als in den M-III-F₆ Oktaedern.

Die Bindungsverhältnisse innerhalb der Natrium-Fluor Polyeder sind innerhalb der Standardabweichungen gleich. Unterschiede zu der Eisen- und der Vanadiumverbindung im Fall von Natrium 3 resultieren aus der schon erwähnten Rechnung mit einer speziellen Punktlage im Falle dieses Kations.

II.11. Beziehung der $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Struktur zu anderen Strukturen

II.11.1 $\text{NaCaMn}_2\text{F}_7$ und $\text{NaCdMn}_2\text{F}_7$

Beim Versuch Pyrochlore der Form $\text{NaCaMn}_2\text{F}_7$ bzw. $\text{NaCdMn}_2\text{F}_7$ darzustellen, konnte Viebahn (47) je nach Darstellungsbedingungen kubische Verbindungen (beim Arbeiten in zugeschmolzenen Platinampullen) oder hexagonale Verbindungen (im offenen Platintiegel) erhalten.

Die Gitterkonstanten der hexagonalen Varianten stehen in auffälliger Beziehung zu den Gitterkonstanten von Vertretern des $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Typs.

$$a_{\text{NaCdMn}_2\text{F}_7} = 7.48 \text{ \AA}$$

$$a_{\text{Na}_2\text{MnFeF}_7} = 7.49 \text{ \AA}$$

$$c_{\text{NaCdMn}_2\text{F}_7} = 9.05 \text{ \AA}$$

$$1/2 c_{\text{Na}_2\text{MnFeF}_7} = 9.13 \text{ \AA}$$

II.11.2 $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$

Auf Grund der mit Neutronenbeugung erhaltenen Hinweise auf eine teilweise Mischung von Mangan und Natrium erscheint es nicht ausgeschlossen, daß die Tieftemperaturform des Chiolits, $\alpha\text{-Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$, als Substitutionsstruktur im Sinne von $2\text{Mn-II} \rightleftharpoons \text{Na-I-Fe-III}$ in $\text{Na}_4(\text{NaFe})\text{Fe}_2\text{F}_{14}$ entsprechend $2\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ aufzufassen ist.

Die angegebenen Gitterkonstanten dieser monoklinen ($\beta \approx 90^\circ$) als pseudotrigonal bezeichneten Verbindung (48, 49) lassen eine deutliche Beziehung zur orthohexagonal aufgestellten Zelle von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ erkennen.

	Chiolith
$a/4$	$= 18.31 \text{ \AA}$
b	$= 7.46 \text{ \AA}$
c	$= 12.72 \text{ \AA}$

	$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$
c	$= 18.26 \text{ \AA}$
a	$= 7.49 \text{ \AA}$
$a\sqrt{3}$	$= 12.97 \text{ \AA}$

II.12. Strukturmodell und Verfeinerung der Struktur von $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$

Als Strukturmodell wurde die von Byström (12) angegebene Struktur für $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ und deren Atomkoordinaten angenommen. Mit einem isotropen Temperaturfaktor von $B = 1.0 \text{ \AA}^{-2}$ für alle Atome ergab sich bereits nach der Verfeinerung des Skalierungsfaktors ein konventioneller R-Wert von 0.16. Nach einigen Verfeinerungszyklen wurde bei Freigabe individueller, isotroper Temperaturfaktoren und Lageparameter ein konventioneller R-Wert von 0.061 erhalten. Wegen starker Korrelation der z-Parameter der Anionen F1/F2, F3/F4 und F5/F6, deren Summe spezielle Werte annimmt, mussten diese Parameter getrennt verfeinert werden. Eine zu diesem Zeitpunkt durchgeführte Rechnung unter der Annahme statistischer Verteilung der Ionen Nickel und Eisen ergab einen etwas schlechteren konventionellen R-Wert von 0.067.

Die isotrope Verfeinerung wurde mit Programmen des X-Ray-Systems (50) und unter Verwendung der Atomformfaktoren der entsprechenden Ionen von Cromer und Waber (37) durchgeführt.

Die abschliessenden Verfeinerungen mit anisotropen Temperaturfaktoren erfolgten mit Programmen des X-Ray-9 Systems (51) und unter Verwendung der Atomformfaktoren für neutrale Atome von Doyle und Turner (36). Auch hier wurde eine Korrektur bezüglich sekundärer Extinktion durchgeführt. Die Verfeinerung schloss mit einem konventionellen R-Wert von 0.029 ($R_{\text{gew}} = 0.029$). Ohne Berücksichtigung der 14 mit $F_0 = 0$ eingesetzten Reflexe erniedrigten sich beide Werte auf 0.027.

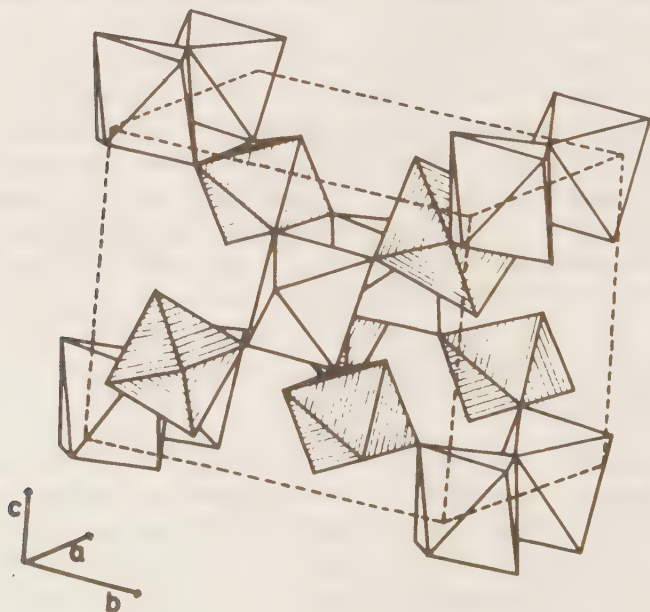
II.13. Beschreibung der Struktur

Allgemeines

In den Strukturen vom Weberit - Typ existieren nur jeweils eine kristallographische Lage für die zweiwertigen und dreiwertigen Kationen. Die zweiwertigen Kationen bilden zusammen mit der Hälfte der dreiwertigen Kationen parallel zu (011) Schichten, wie sie von den hexagonalen Bronzen und Pyrochloren her bekannt sind. Diese Schichten werden durch die andere Hälfte der dreiwertigen Kationen miteinander verknüpft und zwar in der Art, daß

sich parallel zu (011) exakt gleiche Schichten ausbilden. Ähnlich wie in den Strukturen vom $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ - Typ besitzen alle Liganden der zweiwertigen Kationen, die zu a parallele Ketten bilden, verbrückende Funktion. Bei den dreiwertigen Kationen ist dies auch hier nur für vier Anionen der Fall, während die beiden restlichen Fluoridionen unverbrückend bleiben. Im Gegensatz zu den Strukturen vom $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ - Typ, wo sowohl cis- als auch trans- ständige terminale Liganden beobachtet werden konnten, befinden sich alle unverbrückenden Liganden in Weberitstrukturen in trans-Stellung zueinander. Als Konsequenz ergibt sich aus dieser Tatsache eine parallele Anordnung der Ketten in den erwähnten Schichten.

Abb. 9 zeigt das Oktaedernetz der Weberitstruktur. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, wurde auf die Darstellung der zum Ladungsausgleich erforderlichen Alkaliionen verzichtet.



Oktaedergestüt der Weberitstruktur

Abb. 9

schraffiert: MIII-F_6 Oktaeder

II.13.2 Ionenabstände und Bindungswinkel

Die beobachteten Kation-Anion Abstände im Eisen-Fluor Oktaeder liegen zwischen 1.909 Å und 1.970 Å.

Im Gegensatz zu den schon erwähnten Schichtstrukturen AFeF_4 (A = K, Rb, Cs), wo die nichtverbrückenden Fluorliganden die kürzesten Abstände zum Zentralion besitzen (39, 40, 41), wird im Weberit $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ der kürzeste Eisen-Fluor Abstand bei zwei verbrückenden Liganden beobachtet, während der längste Abstand bei einem terminalen Liganden auftritt (1.970 Å). Ähnliches gilt auch, wie schon beschrieben, für die Koordinationssphäre des in den Schichten liegenden Fe2 in $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$.

Der zweite, in trans-Stellung zum ersten befindliche terminale Ligand weist mit 1.921 Å einen signifikant kürzeren ($\Delta \sim 8\sigma$) Wert auf. Als mittlerer Abstand der terminalen Liganden ergibt sich ein Wert von 1.945 Å. Dieser Wert entspricht exakt dem Abstand der beiden restlichen, verbrückenden Fluoridionen.

Der Abstandsmittelwert im Eisen-Fluor Oktaeder beträgt 1.933 Å und stimmt damit gut mit den Mittelwerten in den Elpasolithen $\text{Rb}_2\text{NaFeF}_6$ (1.932 Å) und $\text{Cs}_2\text{NaFeF}_6$ (1.922 bzw. 1.930 Å) überein (42, 52).

Die Abstandsunterschiede sind mit maximal 0.061 Å (10-12 σ) größer als in $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ jedoch kleiner als in den Schichtstrukturen AFeF_4 , wo sich Unterschiede von etwa 0.1 Å ergeben.

Die Bindungswinkel innerhalb des Eisen-Fluor Oktaeders liegen zwischen 84.6° und 95.7° und sind damit nur geringfügig größer als in $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$.

Die Abweichung trans-ständiger Ligandenpaare von linearer Anordnung ist für Anionen mit Verbrückungsfunktion deutlich geringer (0.4°) als für die terminalen Liganden, wo sie einen Wert von 2.5° annimmt.

Im Nickel-Fluor Oktaeder liegen die Kation-Anion Abstände zwischen 1.954 Å und 1.994 Å. Als Mittelwert ergibt sich ein Wert von 1.980 Å. Dies ist ein deutlich kürzerer Abstand, als er in den Fluorperowskiten ANiF_3 (A = K, Rb, Cs) beobachtet wird. Hier ergeben sich Werte zwischen 1.99 Å

und $2.04 \text{ \AA}$ (53, 54, 55).

Die längsten Abstände ergeben sich für die Liganden, für welche die kürzesten Eisen-Fluor Abstände beobachtet werden.

Die Abstandsunterschiede im Nickel-Fluor Oktaeder betragen maximal $0.04 \text{ \AA}$. Die entspricht etwa dem acht- bis zehn-fachen der Standardabweichung.

Die Bindungswinkel innerhalb des Oktaeders liegen zwischen 83.8° und 95.8° und sind damit etwas größer als in den Eisen-Fluor Oktaedern. Die trans-ständigen auch mit Eisen koordinierten Anionen F6 und F5 schliessen mit Nickel einen Winkel von 179.6° ein. Dieser Winkel ist genau so groß wie der entsprechende Winkel F6-Fe-F5.

Der Winkel über die die Nickelzentren verknüpfenden Liganden F1 und F2 weicht mit 177.8° stärker von der Linearität ab.

Die Fluor-Fluor Abstände innerhalb des Eisen-Fluor Oktaeders nehmen Werte zwischen $2.595 \text{ \AA}$ und $2.869 \text{ \AA}$ an. Ihr Mittelwert von $2.732 \text{ \AA}$ liegt im gleichen Bereich wie in den Strukturen vom $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ - Typ und ist damit größer als es die Radiensumme von $2.66 \text{ \AA}$ erwarten lässt.

Im Nickel-Fluor Oktaeder ergeben sich Fluor-Fluor Abstände zwischen $2.644 \text{ \AA}$ und $2.950 \text{ \AA}$. Der daraus resultierende Mittelwert liegt bei $2.798 \text{ \AA}$.

In der Struktur treten außerdem zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen für die zum Ladungsausgleich erforderlichen Alkaliionen auf. Eines (Natrium 2) liegt wie die Ionen Ni und Fe in den zu (011) bzw. (01 $\bar{1}$) parallelen Schichten, während das andere (Natrium 1) zwischen den Schichten liegt.

Wie in den Strukturen vom $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ - Typ besitzen beide Ionen eine Achterkoordination.

Als Koordinationsphäre ergibt sich für Natrium 1 ebenso wie für das zwischen den Schichten liegende Natrium 2 in $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ eine stark verzerrte Würfelumgebung. Die Abstände der Anionen zu Natrium 1 liegen im Bereich $2.404 \text{ \AA}$ bis $2.810 \text{ \AA}$. Sie können in zwei Gruppen zusammengefasst werden. Einer Gruppe mit einem mittleren Abstand von $2.464 \text{ \AA}$, zu der die terminalen Liganden des M^{III} -Kations gehören und einer anderen, mit einem mittleren

Abstand von $2.753 \text{ \AA}$, die Anionen mit Verbrückungsfunktion im Oktaedergerüst umfasst.

Der sich für das gesamte Koordinationspolyeder ergebende Abstandsmittelwert von $2.608 \text{ \AA}$ ist kleiner als der entsprechende Wert der Vertreter des $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ - Typs, jedoch immer noch größer als die Radiensumme von $2.35 \text{ \AA}$ (21).

Wie für Natrium 3 in $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ so kann auch in $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ die Koordinationssphäre von Natrium 2 als hexagonale Bipyramide beschrieben werden. Auch hier treten zwei extrem kurze axiale Abstände zu den terminalen Liganden des M^{III} - Kations auf. Sie sind jedoch mit einem Mittelwert von $2.214 \text{ \AA}$ um $0.1 \text{ \AA}$ länger. Die längsten Abstände treten mit $2.780 \text{ \AA}$ und $2.828 \text{ \AA}$ zu den die Nickelzentren verknüpfenden Fluoridionen F1 und F2 auf. Ähnlich extreme Werte, wie sie im Fall von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ gefunden wurden ($3.142 \text{ \AA}$), werden hier nicht beobachtet.

Innerhalb der "hexagonalen" Basisfläche weichen die Winkel F-Na2-F maximal um 1.6° vom Idealwert 60° ab.

Die axialen Liganden stehen nahezu senkrecht zu dieser Fläche. Es ergibt sich eine maximale Abweichung von 2.2° von 90° .

Trans-ständige Ligandenpaare bilden zusammen mit dem Zentralion Winkel in der Nähe von 180° . Für die Nickel und Eisen verknüpfenden Anionen ergeben sich dabei etwas größere Abweichungen (2.7°), als für die nur Nickel verknüpfenden oder die unverbrückenden Fluoridionen. Der mit Natrium als Vertex eingeschlossene Winkel beträgt in beiden Fällen innerhalb der Standardabweichung 180° .

Die durch die Ionen Na2, F6 (2x), F5 (2x), F1 und F2 bestimmte beste Ebene durch das Koordinationspolyeder liegt parallel zur a - Achse und schliesst mit den Ebenen (011) bzw. (01 $\bar{1}$) einen Winkel von 13.1° ein.

Es lässt sich eine schwache Wellung des Sechsringes erkennen, wobei sich jedoch im Gegensatz zur $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ - Struktur eher eine wannenförmige Anordnung andeutet. Auch hier ergibt sich, wenn auch weniger stark ausgeprägt, daß die Abstandsunterschiede der axialen Ionen zur Ebene weniger stark voneinander abweichen, als die Abstände zum Zentralion. Während der Unterschied der Na-F-Abstände etwa $0.11 \text{ \AA}$ beträgt, findet man für den Unterschied zur besten Ebene einen Wert von $0.058 \text{ \AA}$. Ebenengleichung und Abstandswerte sind in Tabelle 49 aufgeführt.

II.13.3 Verbrückungswinkel

Die direkte Verknüpfung der Nickel-Fluor Oktaeder erfolgt in Richtung $[100]$ über trans-ständige Liganden. Es bilden sich dabei gewinkelte Ketten mit Verbrückungswinkeln Ni-F-Ni von 131.9° und 136.4° .

Die Eisen-Fluor Oktaeder dienen zur Verknüpfung dieser Ketten. Die beiden auftretenden Brückenwinkel besitzen innerhalb der Standardabweichung gleiche Werte und betragen im Mittel 138.8° . Über diesen Winkel verläuft auch der antiferromagnetische Super-austausch von $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$, der für die Ni-F-Fe Brücke wegen der Beteiligung des wie $\text{Ni}^{\text{II}} e_g^2$ -konfigurierten, aber höher geladenen Fe^{III} stärker als die Ni-F-Ni Wechselwirkung ist.

Ein Eisenion koppelt auf die gleiche Weise mit zwei in der Nickel-Fluor-Oktaederkette benachbarten Nickelionen, so daß sich für diese eine ferromagnetische Einstellung und insgesamt Ferrimagnetismus ergibt (15, 18, 49).

Es ist in diesem Zusammenhang jedoch interessant, daß in der Aluminiumverbindung $\text{Na}_2\text{NiAlF}_7$ Antiferromagnetismus beobachtet wurde (17).

Wegen des diamagnetischen Aluminiumions kann hier keine Wechselwirkung zwischen den Ni^{II} -Ketten stattfinden, so daß sich in diesem Fall eine antiferromagnetische Einstellung der Momente der Nickelionen innerhalb der Kette ausbilden kann.

II.14. Vergleich zwischen Weberit, $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und Pyrochlor

II.14.1 Kationenverteilung

Abb. 10 zeigt die idealisierte Kationenverteilung im Weberit ($\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$), $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und im Pyrochlor ($\text{NaCdNi}_2\text{F}_7$) und zwar in Aufstellungen, die der Zelle von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ entsprechen. Für den Pyrochlor $\text{NaCdNi}_2\text{F}_7$ mit einer kubischen Gitterkonstanten von $a_{\text{kub}} = 10.25 \text{ \AA}$ ergeben sich als Abmessungen einer solchen Zelle $a_{\text{hex}} = a_{\text{kub}}/\sqrt{2} = 7.248 \text{ \AA}$ und $c_{\text{hex}} = a_{\text{kub}}\sqrt{3} = 17.75 \text{ \AA}$. Wie aus der für den Weberit eingezeichneten Orientierung der orthorhombischen Zelle ($a_{\text{rh}} = 7.245 \text{ \AA}$, $b_{\text{rh}} = 10.32 \text{ \AA}$ und $c_{\text{rh}} = 7.458 \text{ \AA}$) deutlich wird, ergeben sich $a_{\text{hex}} = a_{\text{rh}} = 7.245 \text{ \AA}$ bzw. $r_{[111]}/2 = 7.325 \text{ \AA}$ und $c_{\text{hex}} = 3 \cdot d_{(011)} = 18.135 \text{ \AA}$. Der Winkel zwischen a_{hex} und $r_{[111]}$ beträgt 119.6° und ist damit geringfügig kleiner als der Idealwert von 120° .

In allen drei Strukturen liegen die Kationen in Schichten, die im Abstand von $c_{\text{hex}}/6 \sim 3 \text{ \AA}$ aufeinander folgen.

Vernachlässigt man die Verschiedenheit der Kationen, so ergibt sich mit der Abfolge ABC für alle drei Gitter die Sequenz einer kubisch dichtesten Packung. Differenziert man jedoch zwischen Alkalion Na (wobei im Fall des Pyrochlors kein Unterschied zwischen Natrium und Cadmium gemacht wird) und Übergangsmetallion M, so wechseln sich Schichten der Zusammensetzung MNa_3 mit solchen der Zusammensetzung M_3Na ab. Diese Unterscheidung führt dazu, daß die genannte Sequenz ABC wiederholt werden muß (A'B'C' wegen der veränderten Stöchiometrie), ehe wieder Identität eintritt.

Der Aufbau der alkalireichen Schichten (A, C, B') in Abb. 10 ist in allen drei Strukturen gleich.

Unterschiede werden jedoch erkennbar, wenn man die alkaliarmen Schichten (B, A', C') miteinander vergleicht.

Zwischen Weberit und Pyrochlor ergeben sich auch hier keine Unterschiede, wenn man von der Verschiedenheit Ni/Fe im Weberit absieht.

Der Vergleich Pyrochlor - $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ zeigt, daß die Schichten um $a/2$ abwechselnd in den Richtungen $[100]$, $[110]$ und $[010]$

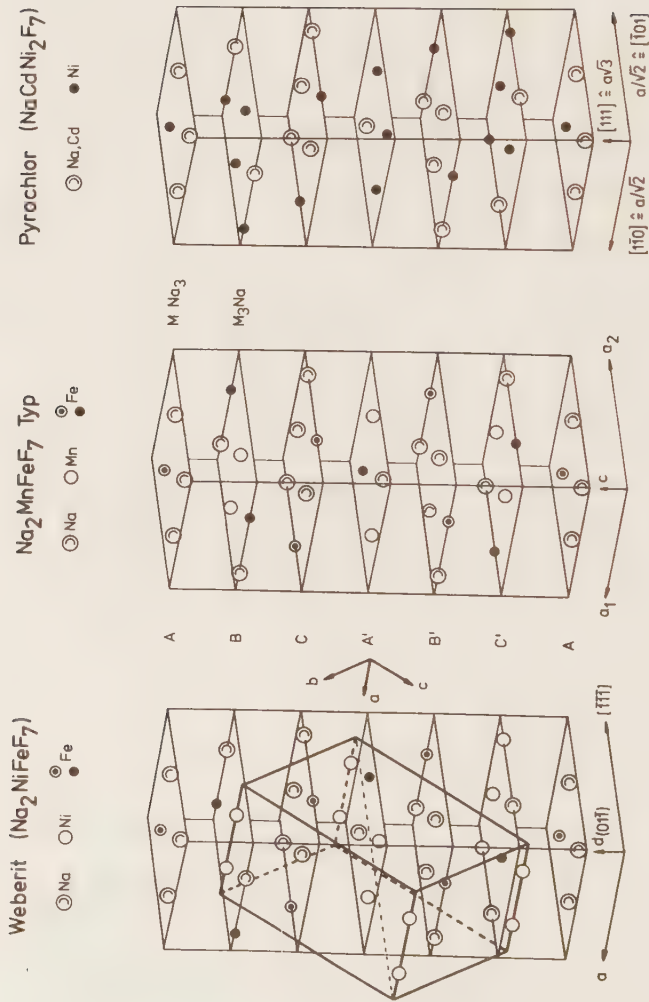


Abb. 10

Vergleich der Kationenpackungen

verschoben werden müssen, um zur Deckung zu kommen.

Um Weberit und $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ in den Schichten M_3Na zur Deckung zu bringen, sind Kombinationen aus Translation und Rotation erforderlich, wie es auch die Schraubenachse in $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ erwarten lässt.

II.14.2 Anionenverteilung

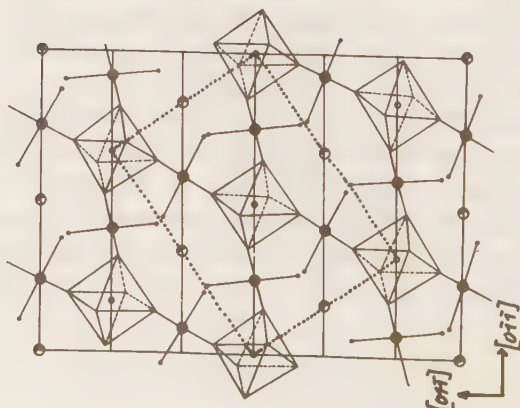
Abb. 11 zeigt eine Projektion der Kationen sowie der das Oktaedergerüst bildenden Anionen. Die Projektion erfolgt im Fall von $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ in Richtung der rhombischen a-Achse. Im Fall von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und $\text{NaCdNi}_2\text{F}_7$ handelt es sich bei der Projektionsrichtung um die Richtung $[110]$ in Abbildung 10. Gegenüber dieser Abbildung sind die Zellen um $1/4$ in Richtung $[1\bar{1}0]$ verschoben. Die Umgebung der zweiwertigen Übergangselemente in $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ wurde als Oktaeder, die den dreiwertigen Übergangselementen bzw. den entsprechenden Ionen im Pyrochlor koordinierten Anionen durch ihre M-F Achsen dargestellt.

Bei den durch kleine schwarze Kreise gekennzeichneten Anionen handelt es sich um terminale Liganden ohne Verbrückungsfunktion im Oktaedergerüst.

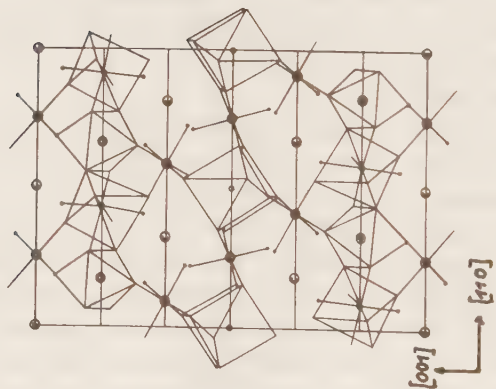
Betrachtet man zunächst nur die Weberitdarstellung, so erkennt man, daß die terminalen Liganden in allen Fällen trans-ständig sind und die Bindungsachsen etwa senkrecht zu horizontalen Schnitten stehen, soweit es sich bei den Zentralionen um M^{III} -Ionen handelt, die in den Schichten $1/6$, $1/2$ und $5/6$ liegen. Die terminalen Liganden der zwischen diesen Schichten liegenden M^{III} -Kationen liegen nur scheinbar in unmittelbarer Nähe der anderen unverbrückenden Anionen. Sie befinden sich um $\pm 1/2 a_{\text{rh}}$ (die Richtung von a_{rh} ist mit der Projektionsachse identisch) über bzw. unter diesen.

Vergleicht man den Weberit mit dem Pyrochlor $\text{NaCdNi}_2\text{F}_7$ so erkennt man zunächst, daß die Kippung der $\text{M}^{\text{III}}\text{-F}_6$ Oktaeder im Weberit und die der entsprechenden $\text{M}^{\text{II}}\text{-F}_6$ Oktaeder im Pyrochlor nahezu gleichartig ist. Die Bindungsachse der im Weberit terminalen Liganden schließt im Pyrochlor jedoch einen kleineren Winkel mit den horizontalen Schnitten ein. Vor allem sind die Oktaeder

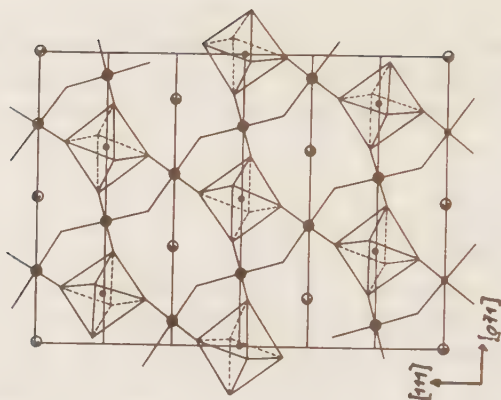
Oktaederpackung in den drei $A_2M_2F_7$ - Typen



Na_2NiFeF_7



Na_2MnFeF_7



$NaCdNi_2F_7$

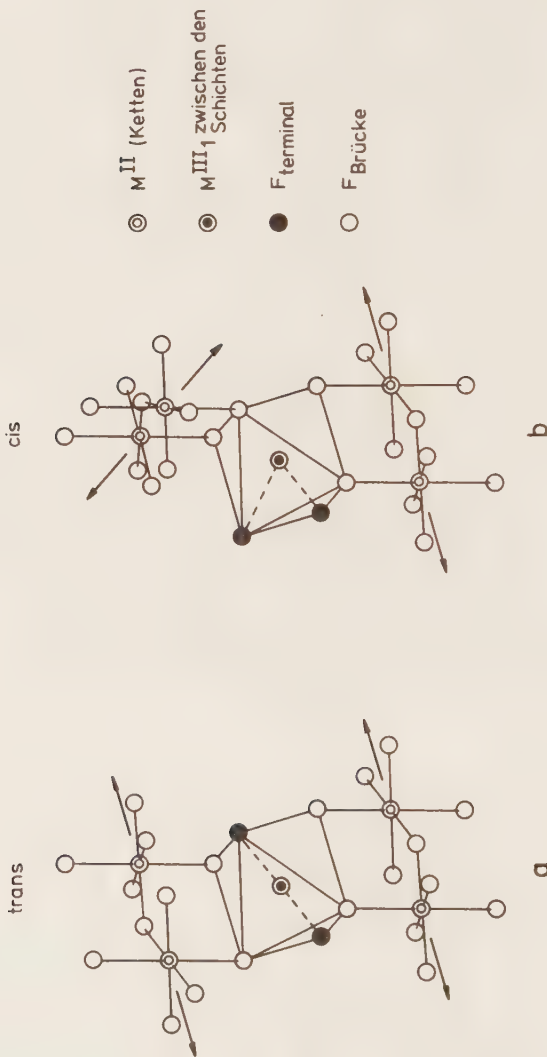
Abb. 11

nun so gegeneinander verdreht, daß diese Liganden paarweise zusammenfallen, wodurch das eine der im Weberit terminalen Anionen zu einem verbrückenden wird, während das andere - in Abb. 11 ($\text{NaCdNi}_2\text{F}_7$) nicht mit eingezeichnet - ganz aus der Koordinationssphäre der Übergangsmetallionen ausgeschieden ist und dafür jetzt allein zur Na/Cd - Koordination gehört, in dessen hexagonal-bipyramidalen Umgebung es die achsialen Positionen besetzt.

Ein Vergleich der $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ - Struktur mit den beiden anderen Strukturtypen zeigt, wenn man sich nur auf die Schicht in Höhe $1/2\ c$ beschränkt, daß sich die Kippung von in der Projektion übereinander liegenden $\text{M}^{\text{II}}\text{-F}_6$ Oktaedern geringfügig unterscheidet. Dies ist sowohl im Weberit als auch im Pyrochlor nicht der Fall. Wie im Weberit besitzen die in dieser Schicht, sowie in den Schichten $1/6$ und $5/6$ liegenden dreiwertigen Kationen zwei trans-ständige, unverbrückende Liganden.

Die zwischen diesen Schichten angeordneten $\text{M}^{\text{III}}\text{-F}_6$ Oktaeder besitzen jedoch im Gegensatz zum Weberit cis-ständige terminale Liganden. Dies bedeutet, daß die Verknüpfung der alkaliarmen Schichten nicht mehr über trans- sondern über 'skew'- ständige Oktaederkanten erfolgt, die Schichten also um 60° bzw. 120° gegeneinander verdreht sein müssen. Abb. 12 verdeutlicht die Auswirkung der unterschiedlichen Verknüpfung auf die relative Anordnung der $(\text{M}^{\text{II}}\text{-F}_3)^-$ Ketten zueinander.

Vergleich der Verknüpfung der $M^{II}-F_6$ Oktaeder



Na_2MnFeF_7

Weberit

Abb. 12

II.14.3 Aufbau der Schichten

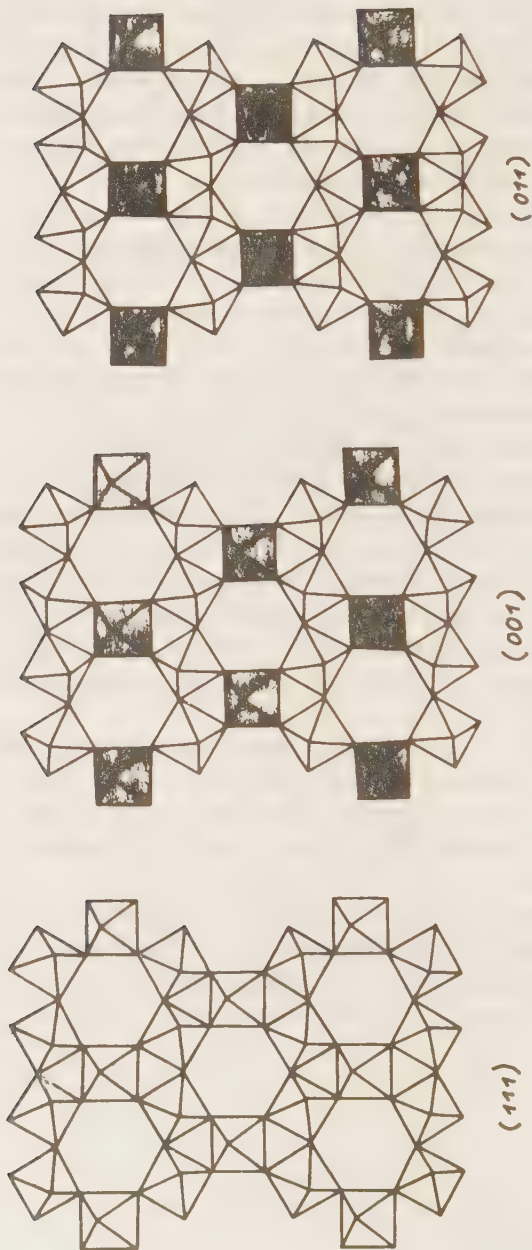
Wie schon erwähnt sind in allen drei Strukturtypen die alkaliarmen Schichten mit der Kationenverteilung M_3Na ähnlich aufgebaut wie die Schichten in den hexagonalen Bronzen. Der Hauptunterschied zwischen Weberit-, Pyrochlor- und Na_2MnFeF_7 - Typ liegt in der unterschiedlichen Verknüpfung dieser Schichten miteinander. Betrachtet man eine einzelne Schicht, so werden jedoch auch hier deutliche Unterschiede erkennbar (s. Abb. 13).

Während bei den hexagonalen Bronzen infolge der direkten Verknüpfung benachbarter Schichten $2/3$ der Oktaederachsen exakt in den Schichten und $1/3$ senkrecht dazu angeordnet sind, erlaubt die über ein zusätzliches MF_6 Oktaeder bewirkte Verknüpfung der Schichten in den genannten Strukturtypen eine Kippung der die Schichten aufbauenden Oktaeder. Diese Kippung erfolgt für jeden Strukturtyp in charakteristischer Weise.

In den Pyrochloren sind die etwa senkrecht zu den Schichten stehenden Oktaederachsen aller die Schicht aufbauenden Oktaeder in Richtung auf die Dreieckslücken geneigt. Die Neigung erfolgt abwechselnd über bzw. unter den Schichten. Das gleiche Prinzip kann bei $Cs_2NaAl_3F_{12}$ erkannt werden. Es handelt sich bei dieser Verbindung um eine den Pyrochloren ähnliche Struktur, bei der jedoch an der Stelle des die Schichten verknüpfenden Übergangselementions ein Alkaliion sitzt. Dies führt zur Ausbildung isolierter Schichten.

Auch bei der kürzlich aufgeklärten Struktur von $Cs_4Cr_5F_{19}$ kann die gleiche Art der Oktaederneigung beobachtet werden. Hier treten ebenfalls isolierte Schichten auf, die jedoch aus den von den Pyrochloren her bekannten Tetraedergruppen der Übergangsmetallionen aufgebaut sind (56).

In den Weberiten ist nur noch die etwa senkrecht zu den Schichten stehende Oktaederachse der $M^{III}-F_6$ Oktaeder in Richtung der Dreieckslücken geneigt. Dabei erfolgt die Kippung aller in der Schicht liegenden $M^{III}-F_6$ Oktaeder auf die gleiche Weise.



Pyrochlore

$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Typ

Weberit

Vergleich der Oktaederverknüpfung und Oktaederkippung innerhalb der Übergangsmetall-reichen Schichten. M-III- F_6 Oktaeder sind schraffiert.

Abb. 13

Die Spitzen der kettenförmig angeordneten $M^{II}-F_6$ Oktaeder sind im Gegensatz zu den Pyrochloren jedoch auf das Zentrum der Sechsecklücken hin geneigt. Auch diese Kippung erfolgt für alle Oktaeder gleichsinnig, so daß in der Kette benachbarte $M^{II}-F_6$ Oktaeder entweder über oder unter der Schicht jeweils in Richtung des gleichen Sechsecks gekippt sind.

In den Verbindungen des Na_2MnFeF_7 - Typs ergeben sich für die in den Schichten liegenden $M^{III}-F_6$ Oktaeder die gleichen Verhältnisse wie bei den Weberiten oder Pyrochloren.

Die Kippung der Oktaeder in den $M^{II}-F_6$ Oktaederketten erfolgt jedoch nicht wie bei den Weberiten in die gleiche Richtung. Dies hat zur Folge, daß die zu den Zentren der Sechsecke geneigten Oktaederachsen benachbarter $M^{II}-F_6$ Oktaeder zwar ebenfalls in Richtung des gleichen Sechsecks deuten, jedoch nicht mehr wie bei den Weberiten paarweise, sondern abwechselnd mit den Oktaeder-
spitzen über und unter der Schichtebene.

II.15. Weberit- oder Na_2MnFeF_7 - Struktur ?

In Abb. 14 ist für die verschiedenen Kombinationen von zwei- und dreiwertigen Ionen in Verbindungen der Zusammensetzung $Na_2M^{II}M^{III}F_7$ der beobachtete Strukturtyp aufgetragen. Als Koordinaten wurden die entsprechenden Ionenradien für sechser-Koordination (21) gewählt (Abszisse: $r_{M(III)}$, Ordinate: $r_{M(II)}$).

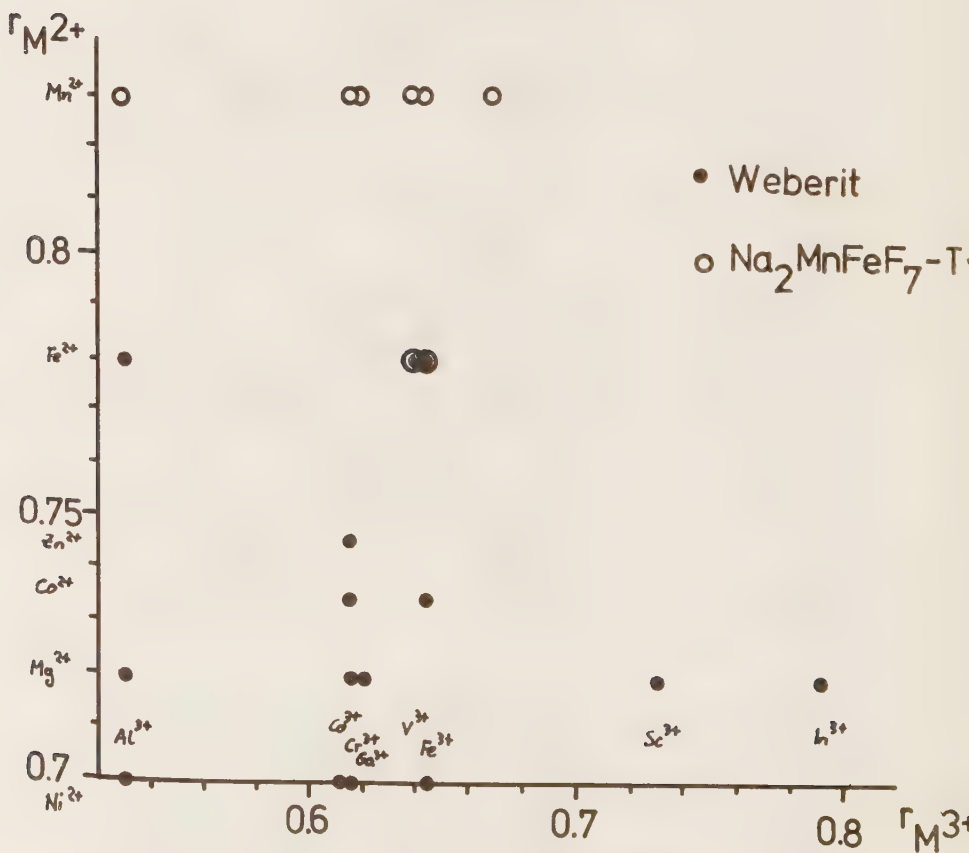
Man erkennt, daß die Größe der dreiwertigen Kationen keinen Einfluss auf die Ausbildung eines bestimmten Strukturtyps besitzt. Es fällt demgegenüber jedoch auf, daß die Na_2MnFeF_7 - Struktur bisher nur bei den größten zweiwertigen Übergangsmetallionen Mangan und Eisen ($r_{Mn} = 0.83 \text{ \AA}$, $r_{Fe} = 0.78 \text{ \AA}$) beobachtet werden konnte.

Bei Eisen scheint die untere Grenze des Stabilitätsbereiches zu liegen, da wie schon erwähnt eine Reindarstellung von Verbindungen $Na_2FeM^{III}F_7$ mit Na_2MnFeF_7 - Struktur nicht möglich war und immer Anteile der an anderer Stelle (16) beschriebenen Weberite vorhanden waren.

Bei den Manganverbindungen gelang es jedoch, bis auf die genannte

Ausnahme der Mangan-Gallium Verbindung, reine Substanzen zu erhalten. Das gilt auch für die von Courbion und Ferey dargestellten Manganverbindungen (28).

Mit Cadmium ($r_{\text{Cd}} = 0.95 \text{ \AA}$) scheint dagegen die obere Grenze des Stabilitätsbereiches schon überschritten zu sein. Es konnten hier keinerlei Anzeichen für das Vorliegen ähnlicher Strukturen entdeckt werden.



Abhängigkeit des Strukturtyps vom Kationenradius

Abb. 14

Gestützt wird die Annahme eines strukturbestimmenden Einflusses der M^{II} -Ionen, wenn man die Gitterkonstanten von in der Literatur (14,15,16,47) beschriebenen Fluorweberiten in Beziehung zueinander setzt.

Die vier im Folgenden aufgeführten Gesetzmäßigkeiten zeigen, daß die Weberitstruktur in der Hauptsache von der Größe der zweiwertigen Übergangsmetallkationen bestimmt wird.

1. Zwischen der kürzesten und der längsten Achse der Weberite besteht ein linearer Zusammenhang. Der Korrelationskoeffizient ist größer als 0.94 (s. S. 66). Betrachtet man nur Verbindungen mit gleichem zweiwertigen Übergangsmetall, so ergeben sich noch größere Korrelationskoeffizienten.
2. Zwischen den anderen Achsen (lang-mittel, mittel-kurz) besteht nur geringe Korrelation. Eine sehr starke Korrelation ergibt sich jedoch, wenn auch hier Verbindungen mit gleichem M^{II} -Kation betrachtet werden.
3. Zwischen der Summe der Ionenradien ($r_{M(II)} + r_{M(III)}$) und jeder einzelnen Achse ergibt sich dann eine sehr starke Korrelation, wenn Verbindungen mit gleichem zweiwertigen Kation in die Rechnung eingehen.
4. Im Bereich $0.53 \text{ \AA} \leq r_{M(III)} \leq 0.79 \text{ \AA}$ können für die dreiwertigen Kationen ähnlich starke Korrelationen nicht festgestellt werden.

Der Stabilitätsbereich der Weberitstruktur scheint dem der Pyrochlorstruktur zu entsprechen (1). Auch hier wurden im Falle der Mangan-Verbindungen $NaCaMn_2F_7$ und $NaCdMn_2F_7$ keine kubischen Pyrochlore, sondern rhomboedrisch verzerrte Strukturen beobachtet. Wie die schon angegebene Zellmetrik dieser Verbindungen zeigt (10), könnte es sich auch hier um Vertreter des Na_2MnFeF_7 -Typs handeln (s. auch S. 48).

Verbindung	Gitterkonstanten			Literatur
	a	b	c	
$\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$	7.08	9.97	7.30	47
$\text{Na}_2\text{MgGaF}_7$	7.16	10.16	7.42	14
$\text{Na}_2\text{MgInF}_7$	7.37	10.44	7.57	14
$\text{Na}_2\text{MgScF}_7$	7.34	10.43	7.55	14
Na_2MgVF_7	7.24	10.30	7.45	14
$\text{Na}_2\text{MgCrF}_7$	7.15	10.20	7.39	14
$\text{Na}_2\text{MgFeF}_7$	7.25	10.26	7.49	14
$\text{Na}_2\text{NiCrF}_7$	7.20	10.22	7.41	47
$\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$	7.23	10.34	7.45	47
$\text{Na}_2\text{NiCoF}_7$	7.20	10.24	7.40	15
$\text{Na}_2\text{NiAlF}_7$	7.07	10.04	7.31	16
$\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$	7.32	10.52	7.32	47
$\text{Na}_2\text{CoFeF}_7$	7.33	10.43	7.38	16
$\text{Na}_2\text{ZnCrF}_7$	7.30	10.34	7.32	47
$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$	7.33	10.52	7.44	16
$\text{Na}_2\text{FeFeF}_7$	7.31	10.39	7.48	16
$\text{Na}_2\text{FeAlF}_7$	7.21	10.20	7.23	16

Tabelle 14

Korrelation	Korrelationskoeffizient				
	Mg-II-	Ni-II-	Cr-III-	Fe-III-	insgesamt
a - b	0.968	0.972	0.896	0.822	0.948
b - c	0.965	0.989	-0.841	-0.554	0.466
a - c	0.983	0.983	-0.904	-0.518	0.522
$\sum r - a$	0.965	0.992	0.725	0.756	0.880
$\sum r - b$	0.950	0.988	0.637	0.799	0.823
$\sum r - c$	0.959	0.998	-0.944	-0.002	0.746

Tabelle 15

Zur Berechnung der Korrelationskoeffizienten in Tabelle 15 fanden die sieben Magnesium(II), vier Nickel(II), vier Chrom(III) und fünf Eisen(III) Verbindungen Verwendung, die oben mit ihren Gitterkonstanten aufgeführt sind.

II.16. Tieftemperatur - Neutronenbeugungsuntersuchungen an $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$

Wie bereits auf Seite 2 von den Weberiten $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ und $\text{Na}_2\text{NiAlF}_7$ erwähnt, handelt es sich bei diesen Verbindungen um Stoffe mit ferri- bzw. antiferro- magnetischen Eigenschaften (17). Dies ist nicht nur durch magnetische Suszeptibilitätsuntersuchungen festgestellt, sondern durch Neutronenbeugungsmessungen an Pulvern unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur näher studiert worden (18).

Von anderer Seite (16) durchgeführte Suszeptibilitätsmessungen an $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ zeigten, daß hier ebenfalls magnetische Wechselwirkungen vorliegen. Im Gegensatz zum Ferrimagnetismus des Weberits $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ wurde für die Mangan-Verbindung $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ jedoch Antiferromagnetismus mit einem Neelpunkt $T_N = 97 \text{ K}$ beobachtet. Bei dieser ursprünglich ebenfalls für einen Weberit gehaltenen Verbindung wäre dies mit einer $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ - analogen magnetischen Struktur in Einklang. Weil für die isoelektronischen d^5 -Ionen Mn^{II} und Fe^{III} Gleichheit der magnetischen Momente (spin-only: $\mu = \sqrt{35} = 5.92$ Bohrsche Magnetone) zu erwarten ist, würden sich die Spins der beiden ferromagnetischen Untergitter der M^{II} -Ionen auf der einen und der M^{III} -Ionen auf der anderen Seite in diesem Falle zu Null kompensieren.

Der durch die vorangehende Strukturbestimmung an $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ erbrachte Beweis eines eigenen Strukturtyps für diese Verbindung erlaubt jedoch nicht mehr, die Ergebnisse der magnetischen Strukturbestimmung von $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ auf $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ zu übertragen.

Wenn es auch wahrscheinlich ist, daß in der Manganverbindung ebenfalls die über das stärker koppelnde Fe^{III} verlaufenden antiferromagnetischen Mn-F-Fe- Superaustauschwechselwirkungen dominieren, so ist damit über die Struktur von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$, d.h. die Spinorientierung der Teilgitter Mn^{II} und Fe^{III} im einzelnen noch nichts ausgesagt. Um diese Frage später klären zu können, wurden die dazu erforderlichen Neutronenbeugungsdaten unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur schon aufgenommen. Hierfür wurde der selbe Einkristall verwendet, der auch für die Raumtemperatur-Neutronenuntersuchung von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ verwendet wurde.

Eine Vergrößerung der magnetischen Zelle gegenüber der kristallographischen konnte nicht festgestellt werden.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Tieftemperaturmessung festgehalten.

Lageparameter: s. Tabelle 21

Temperaturfaktoren:

Die für die bei 40 K durchgeführte Messung gültigen Temperaturfaktoren wurden durch lineare Extrapolation der isotropen Temperaturfaktoren, die aus der Raumtemperaturmessung erhalten wurden, auf 40 K ermittelt. Dies geschah unter der Annahme, daß $B = 0$ für 0 K gilt.

Sie sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 16 isotrope Temperaturfaktoren für 40 K

Eisen 1	0.168	Fluor 1	0.371
Eisen 2	0.172	Fluor 2	0.361
Mangan	0.386	Fluor 3	0.450
Natrium 1	0.481	Fluor 4	0.391
Natrium 2	0.441	Fluor 5	0.320
Natrium 3	0.461	Fluor 6	0.369
		Fluor 7	0.361

Unter Verwendung dieser Daten wurde zunächst aus den Intensitäten einiger hoch indizierter Reflexe ($2\theta > 70^\circ$) der Skalierungsfaktor bestimmt. Dies Verfahren ist zulässig, da die magnetischen Formfaktoren sehr schnell mit wachsendem Beugungswinkel abnehmen und bei Winkeln oberhalb von 35° nur noch sehr geringe magnetische Beiträge zu den Kernreflexen zu erwarten sind.

Am Ende der Verfeinerung des Skalierungsfaktors ergab sich ein konventioneller R-Wert von 0.092. Dieser Wert stimmt mit dem bei isotroper Verfeinerung der Raumtemperaturdaten erhaltenen Wert überein.

Tabelle 17 enthält die zur Skalierung verwendeten Reflexe, sowie die zugehörigen F_o und F_c .

Skalierungsfaktor: 1.635

h	k	l	F_o	F_c	ΔF	2 Theta
2	0	23	91.9	83.7	8.2	84.09
0	0	21	89.1	88.4	0.7	72.87
2	0	20	142.9	158.6	- 15.7	71.98
6	0	16	38.0	43.8	- 5.8	82.30
6	0	12	160.5	161.5	- 1.0	71.75
7	0	6	48.0	42.0	6.0	71.27
8	0	6	60.8	52.9	7.9	82.48
8	0	1	79.5	84.3	- 4.8	79.23
2	1	22	82.4	71.5	10.9	82.13
3	1	20	73.1	62.0	11.1	78.74
5	1	16	52.5	40.7	11.8	78.62
5	1	15	32.5	23.4	9.1	75.70
6	1	14	61.9	64.4	- 2.5	81.88
7	1	12	43.9	46.1	- 2.2	87.31

Tabelle 17 Skalierungsreflexe

In der folgenden Tabelle sind die unter Verwendung des gefundenen Skalierungsfaktors errechneten F_c sowie die Strukturfaktoren niedrig indizierter Reflexe angegeben. Die Differenz $F_o - F_c$ sollte hier den magnetischen Beiträgen zu den Kernreflexen entsprechen.

Eine Berechnung der magnetischen Struktur war nicht möglich, da das zur Zeit in Marburg vorhandene Programm zur Lösung magnetischer Strukturen unter anderem nur mit zwei magnetischen Ionen in der asymmetrischen Einheit arbeitet, in diesem Fall jedoch drei magnetische Ionen vorhanden sind.

Tabelle 18

h	k	l	F ₀	F _C	Δ F	h	k	l	F ₀	F _C	Δ F
2	1	0	79.8	48.7	31.1	3	0	0	79.9	23.7	56.2
1	0	1	28.4	2.2	26.2	1	0	0	28.3	5.3	23.0
2	0	2	116.7	72.6	44.1	0	0	3	92.6	7.0	85.6
1	0	2	24.6	4.1	0.5	1	0	3	34.4	3.8	30.6
1	0	4	164.0	79.4	84.6	1	0	5	39.4	19.5	19.9
1	0	6	75.5	36.9	38.6	1	0	7	138.5	85.3	53.2
1	0	8	80.6	46.0	34.6	2	0	5	213.9	138.6	75.3
2	0	6	18.3	3.8	14.5	2	0	7	20.2	12.5	7.7
3	0	1	41.7	17.4	24.3	0	0	8	73.9	3.0	70.9
0	1	7	32.3	0.5	31.8	0	1	6	23.3	11.6	11.7
0	1	5	39.7	20.1	19.6	0	1	4	28.7	1.3	27.4
0	1	3	21.6	4.6	17.0	0	1	2	152.1	72.7	79.4
0	1	1	38.0	13.2	24.8	1	1	0	134.4	68.0	66.4
1	1	1	30.3	8.0	22.3	1	1	2	28.1	1.9	26.2
1	1	3	29.0	8.3	20.7	1	1	4	24.7	9.9	14.8
1	1	5	45.8	20.1	25.7	1	1	6	91.7	23.2	68.5
1	1	7	68.6	41.9	26.7	2	1	1	56.7	32.7	24.0
2	1	2	124.1	74.4	49.7	2	1	3	113.6	68.1	45.5
2	1	4	138.5	79.0	59.5	2	1	5	36.3	26.4	9.9
0	2	7	89.3	48.3	41.0	0	2	4	84.2	51.6	32.6
0	2	2	12.4	8.0	4.4	0	2	1	43.5	4.2	39.3
0	2	3	119.2	77.7	41.5	0	2	1	24.2	7.5	16.7
0	3	1	9.5	8.6	0.9	2	1	-1	64.5	38.2	26.3
2	1	-2	49.7	31.6	18.1	2	1	-3	53.9	31.9	22.0
2	1	-4	72.5	43.0	29.5	2	1	-5	38.3	18.3	20.0

Die Differenzen Δ F entsprechen dem Spinanteil der Reflexe.

III.1. Verzeichnis der Kapitel im Tabellenteil

	Seite
CADLP - Programm	72
Extinktionskorrektur	74
Analytische Angaben	76
Dichtebestimmung	77
Absorptionskorrektur	78
Lage- und Temperaturparameter	81
Abstands- und Winkel- Tabellen	90
Ebenengleichungen und Abstände zu besten Ebenen	112
$F_o - F_c$ - Tabellen	114
Literaturverzeichnis	137

III.2. CADLP - Programm (33)

Das Programm liest die Messdaten vom Magnetband, prüft, ob die Daten formal fehlerfrei sind, berechnet für jeden Reflex die Lorentz- und Polarisations- Korrektur, die Zählstatistik und korrigiert die Werte bezüglich der Absorption (Kugelabsorption).
Zunächst wird nach

$$I = I_0 - 2(U_1 + U_2) \cdot \text{Fil}$$

$$I_N = I/k$$

mit I_0 integrale scan - Intensität
 U_1, U_2 Untergrundintensitäten (Messzeit = 1/4 der von I_0)
 Fil Faktor des Schwächungsfilters (falls eingeschoben)
 k Zahl der Programmunterbrechungen pro Messung
 (umgekehrt proportional der scan-Geschwindigkeit)

die Nettointensität I_N berechnet.

Aus den Nettointensitäten wird anschließend nach

$$F = \sqrt{I_N \cdot \text{APS/LP}}$$

der relative Strukturfaktor F berechnet.

LP ist die Lorentz- und Polarisations- Korrektur, die nach folgenden Formeln berechnet wird.

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta}$$

$$P = \frac{M + \cos^2 2\theta}{M + 1}$$

$$M = \frac{\cos^2 2\theta_h + 2\cos 2\theta_h}{3}$$

Der Polarisationsfaktor P berücksichtigt neben der polarisierenden Wirkung des Einkristalls auch diejenige des Monochromators, wobei diese als arithmetisches Mittel aus 1/3 kinematischer und 2/3 idealer Approximation eingeführt wird.

Zusätzlich zur Berechnung der relativen Strukturfaktoren erfolgt eine Abschätzung der Standardabweichung σ_F .

$$\sigma_F = \frac{S}{2 \sqrt{LPkI}} \quad \text{bzw.} \quad \sigma_F = \sqrt{\frac{S}{LPk}}$$

wenn $S > 3 \cdot I$, wobei S gleich

$$S = \sqrt{I_0 + 2(U_1 + U_2) + (SIG \cdot I)^2}$$

mit :

SIG Konstante zur Berücksichtigung der
Geräteinstabilität (z.Z. etwa 0.008).

III.3. Extinktionskorrektur

Wie oben erwähnt, war eine Verfeinerung der Strukturparameter von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ zunächst nur bis zu einem R - Wert von 0.13 möglich. Die Inspektion der $F_o - F_c$ Liste zeigte in diesem Verfeinerungsstadium eine Reihe niedrig indizierter Reflexe mit $F_o < F_c$ (Unterschiede von über 50 Prozent traten mehrfach auf), so daß die Annahme einer Schädigung des Kristalls durch sekundäre Extinktion nahe lag.

Ein weiterer Hinweis ergab sich, als für 100 willkürlich ausgewählte Reflexe die Größe I_c/I_o gegen I_c (Intensitäten) aufgetragen wurde. Nach Darwin sollte sich im Falle sekundärer Extinktion eine Gerade mit der Steigung $2g$ ergeben.

$$I_o = I_c e^{-2gI_c} \quad (57)$$

bzw. nach Entwicklung in eine Taylorreihe und Abbruch nach dem ersten Glied

$$I_c/I_o = 1 + 2gI_c$$

Aus den Wertepaaren ergab sich eine 'least squares' Gerade mit der Steigung 0.001 und damit für g ein Wert von 0.0005. In dem verwendeten Verfeinerungsprogramm NUCLS 5 besteht die Möglichkeit eine Korrektur bezüglich sekundärer Extinktion durchzuführen. Hierzu wird als zusätzlicher Parameter der Extinktionskoeffizient E_c eingeführt.

Die Korrektur erfolgt nach der von Zachariasen vorgeschlagenen Methode. (58)

Mit

$$x' = E_c B I_0$$

erhält man

$$F_c = F_0 \text{ SQRT}(x' + \text{SQRT}(1 + x'^2)) = F_0 \text{ Zach}$$

Im Programm wird dann

$$w(F_0 - F_c / \text{Zach})^2 \quad \text{minimalisiert.}$$

In den Formeln bedeuten:

E_c	Extinktionskoeffizient
B	Zachariassen's winkelabhängige Beta - Funktion
I_0	beobachtete, LP - korrigierte Intensität
F_c	berechneter Strukturfaktor
F_0	Wurzel aus I_0
w	Gewicht
SQRT	Symbol des Wurzelziehens

Die winkelabhängige Betafunktion nimmt für monochromatisierte Röntgenstrahlung folgende Form an:

$$B = \frac{(1 + \cos 2TM)(1 + \cos^2 2TM \cos^4 2T) A'(2T)}{(1 + \cos^2 2TM \cos^2 2T)^2 A'(0)}$$

Für Neutronen ergibt sich die einfachere Form:

$$B = \frac{1}{\sin^2 2T}$$

In den Gleichungen bedeuten

$2TM$ Monochromatorwinkel

$2T$ Beugungswinkel

$\left. \begin{matrix} A'(2T) \\ A'(0) \end{matrix} \right\}$ Absorptionskorrekturfaktor bei $\left\{ \begin{matrix} 2 \text{ Theta} \\ 0^\circ \end{matrix} \right.$

III.4. Analytische Angaben

Alle Ausgangsverbindungen, sowie die erhaltenen quarternären Verbindungen wurden zunächst röntgenographisch auf ihre Reinheit untersucht. Dies erlaubt es Verunreinigungen zu erkennen, wenn ihr Anteil etwa 5 Prozent ausmacht.

Liessen sich im Röntgenpulverdiagramm keine Fremddlinien entdecken, so wurde von den Substanzen der Fluorgehalt bestimmt. Die Fluorbestimmung erfolgte nach der leicht abgewandelten Methode von Warf (27).

Circa 50mg der fein zerriebenen Substanz werden mit etwa der gleichen Menge U_3O_8 innig vermengt und bei rund $900^{\circ}C$ mit überhitztem Wasserdampf aufgeschlossen. Das entwickelte HF wird in einer Vorlage mit destilliertem Wasser aufgefangen und gegen Phenolphthalein acidimetrisch titriert. Vor dem Auffanggefäß kommt der Fluorwasserstoff in der im Haus konstruierten Apparatur nur mit Platin und Teflon in Berührung. Die Methode besitzt eine Genauigkeit von etwa 1.5 Prozent relativ.

Die Ergebnisse der Fluorbestimmung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	% F _{exp}	% F _{theor}		% F _{exp}	% F _{theor}
MnF ₂	40.8	40.89	GaF ₃	45.4	44.98
FeF ₂	40.2	40.49	Na ₂ MnFeF ₇	45.9	45.90
FeF ₃	50.1	50.51	Na ₂ MnVF ₇	46.7	46.69
VF ₃	52.6	52.80	Na ₂ MnGaF ₇	43.6	43.80

III.5. Dichtebestimmung

Die Messung wurde mit einem Pyknometer durchgeführt, das mit einem Thermometer versehen war und sich in einem Thermostaten bei 24° C befand. Sein an skaliertem Kapillare ablesbares Volumen war zuvor mit bidestilliertem Wasser geeicht und die Dichte des als Füllflüssigkeit benutzten n-Oktans (p.a. Merck, destilliert) bestimmt worden. Testmessungen ergaben gute Übereinstimmung zwischen gefundener und theoretischer Dichte. Es wurde jeweils das Mittel aus fünf gemessenen Werten genommen. Die Streuung betrug dabei weniger als 1%.

Zur Auswertung diente die Formel:

$$d_{\text{pyk}} = \frac{ms}{V - \frac{mg - ms - mp}{d_o}}$$

ms = eingewogene Probenmenge (g)
 mg = gemessenes Gesamtgewicht (g)
 mp = Leergewicht des Pyknometers (g)
 V = abgelesenes Volumen (cm³)
 d_o = Oktandichte (g/cm³)

Bei Kenntnis des Volumens der Elementarzelle ergibt sich die berechnete Dichte zu :

$$d_{\text{rö}} = z \frac{MG}{N_L \text{ Vol}}$$

z = Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle
 MG = Molgew. der Substanz (g)
 N_L = Loschmidt-Zahl
 VOL = Volumen der Elementarzelle (Å³)

Die Ergebnisse der Dichtebestimmung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Dichte von Na₂MnFeF₇ wurde außerdem nach der Schwebemethode in wässriger Thalliumformiatlösung bestimmt.

Na ₂ MnFeF ₇	d _{pyk} = 3.26 g/cm ³	d _{rö} = 3.256 g/cm ³
	d _{schw} = 3.24 g/cm ³	
Na ₂ MnVF ₇	d _{pyk} = 3.22 g/cm ³	d _{rö} = 3.197 g/cm ³

III.6.1 Absorptionskorrektur für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$

Dichte : 3.25 g/cm^3 (Mittelwert aus Pyknometerdichte und
Dichte durch Schwebemethode)

Radius : 0.01625 cm

Molgew.: 289.753

Element	Gewichtsprozent	My/rho	Gew%•My/100rho
Natrium	15.87	3.21	0.5094
Mangan	18.96	34.7	6.5791
Eisen	19.27	38.5	7.4205
Fluor	45.90	1.80	0.8262

			s = 15.334

$$My = \rho \times s = 3.25 \times 15.334 = 49.84$$

$$My \times r = 49.84 \times 0.01625 = 0.81$$

μ_r	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
.8	3.15	3.15	3.13	3.11	3.07	3.03	2.99	2.94	2.89	2.83
.9	3.61	3.60	3.58	3.54	3.50	3.44	3.37	3.30	3.23	3.16
.81	3.20	3.20	3.18	3.15	3.11	3.07	3.03	2.98	2.92	2.86

μ_r	50	55	60	65	70	75	80	85	90
.8	2.78	2.73	2.69	2.65	2.61	2.58	2.56	2.55	2.55
.9	3.09	3.02	2.96	2.91	2.86	2.82	2.80	2.78	2.77
.81	2.81	2.76	2.72	2.68	2.64	2.60	2.58	2.57	2.57

$$A_0 = 3.20$$

$$BE = 0.25$$

$$X = 2.20$$

Die maximale Abweichung zwischen den tabellierten und den aus den drei Parametern berechneten Absorptionskoeffizienten beträgt 0.025. Dies entspricht einem Fehler von etwa 1 %.

III.6.2 Absorptionskorrektur für Na_2MnVF_7

Dichte : 3.22 g/cm^3 (pyknometrisch)
 Radius : 0.0175 cm
 Molgew.: 284.849

Element	Gewichtsprozent	My/rho	Gew%•My/100rho
Natrium	16.14	3.21	0.5181
Mangan	19.29	34.7	6.6936
Vanadium	17.88	27.5	4.9170
Fluor	46.69	1.80	0.8404

$$s = 12.969$$

$$My = \rho \times s = 3.22 \times 12.969 = 41.76$$

$$My \times r = 41.76 \times 0.0175 = 0.73$$

Mr ²⁹	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
.7	2.75	2.74	2.73	2.72	2.70	2.67	2.64	2.60	2.57	2.53
.8	3.15	3.15	3.13	3.11	3.07	3.03	2.99	2.94	2.89	2.83
.73	2.87	2.86	2.84	2.84	2.81	2.78	2.75	2.70	2.67	2.62

Mr ²⁹	50	55	60	65	70	75	80	85	90
.7	2.50	2.46	2.43	2.40	2.37	2.35	2.33	2.32	2.32
.8	2.78	2.73	2.69	2.65	2.61	2.58	2.56	2.55	2.55
.73	2.58	2.54	2.51	2.48	2.44	2.42	2.40	2.39	2.39

$$A_0 = 2.87$$

$$BE = 0.20$$

$$X = 2.00$$

Die maximale Abweichung zwischen den tabellierten und den aus den drei Parametern berechneten Absorptionskoeffizienten beträgt 0.019. Dies entspricht etwa einem Fehler von 1 % .

III.6.3 Absorptionskorrektur für $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$

Dichte : 3.49 g/cm^3 (röntgenographisch)
 Radius : 0.01 cm
 Molgew.: 293.525

Element	Gewichtsprozent	My/rho	Gew%*My/100rho
Natrium	15.66	3.21	0.5027
Nickel	20.00	46.6	9.3200
Eisen	19.03	38.5	7.3266
Fluor	45.31	1.80	0.8156
			s = 17.965

$$\text{My} = \rho \times s = 3.49 \times 17.965 = 62.70$$

$$\text{My} \times r = 62.70 \times 0.01 = 0.63$$

My ²⁹	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
.6	2.39	2.39	2.38	2.37	2.36	2.34	2.32	2.30	2.27	2.25
.7	2.75	2.74	2.73	2.72	2.70	2.67	2.64	2.60	2.57	2.53
.63	2.51	2.51	2.49	2.48	2.46	2.44	2.42	2.39	2.36	2.33

My ²⁹	50	55	60	65	70	75	80	85	90
.6	2.23	2.20	2.18	2.16	2.14	2.13	2.11	2.11	2.11
.7	2.50	2.46	2.43	2.40	2.37	2.35	2.33	2.32	2.32
.63	2.31	2.28	2.26	2.23	2.21	2.20	2.18	2.17	2.17

$$A_0 = 2.51$$

$$\text{BE} = 0.16$$

$$X = 2.10$$

Die maximale Abweichung zwischen den tabellierten und den aus den drei Parametern berechneten Absorptionskoeffizienten beträgt 0.013. Dies entspricht einem Fehler von etwa 0.7 % .

III.7.1 Lageparameter für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$

Raumgruppe $P3_121$

Röntgendaten

$a = 7.488 \text{ \AA}$ $c = 18.257 \text{ \AA}$

	x	y	z
Eisen 1	0.3164 (1)	0.0	0.3333
Eisen 2	0.3362 (1)	0.0	0.8333
Mangan	0.4975 (1)	0.8365 (1)	0.1701 (1)
Natrium 1	0.5011 (5)	0.8683 (5)	0.6684 (2)
Natrium 2	0.8488 (8)	0.0	0.3333
Natrium 3	0.8587 (9)	0.0374 (8)	0.8371 (7)
Fluor 1	0.7614 (5)	0.1989 (8)	0.6039 (2)
Fluor 2	0.7963 (8)	0.9378 (5)	0.9466 (3)
Fluor 3	0.5590 (8)	0.4234 (5)	0.0538 (2)
Fluor 4	0.8077 (5)	0.4295 (5)	0.1899 (2)
Fluor 5	0.0683 (4)	0.3716 (5)	0.2709 (2)
Fluor 6	0.1928 (5)	0.2433 (5)	0.1433 (2)
Fluor 7	0.0490 (4)	0.4294 (5)	0.8756 (2)

Tabelle 19

Extinktionsparameter : $0.25 \cdot 10^{-4}$

Temperaturfaktoren für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ $[\text{\AA}^2]$ Röntgendaten

	B 11	B 22	B 33	B 12	B 13	B 23
Eisen 1	1.706 (37)	1.272 (32)	0.821 (59)	0.636 (16)	0.024 (13)	0.047 (27)
Eisen 2	0.911 (23)	0.628 (25)	1.775 (57)	0.314 (12)	0.077 (11)	0.153 (21)
Mangan	0.877 (16)	0.785 (18)	1.073 (41)	0.384 (14)	-0.033 (19)	-0.113 (19)
Natrium 1	2.960 (106)	3.082 (181)	3.908 (168)	1.745 (127)	0.366 (102)	-0.708 (112)
Natrium 2	4.370 (257)	5.043 (266)	6.405 (367)	2.521 (134)	0.389 (100)	0.777 (199)
Natrium 3	4.291 (280)	2.959 (293)	1.899 (264)	1.866 (271)	0.735 (311)	0.852 (344)
Fluor 1	2.740 (153)	3.964 (243)	2.055 (231)	1.079 (189)	-1.394 (149)	-0.347 (216)
Fluor 2	4.324 (259)	3.236 (175)	2.199 (233)	2.393 (203)	0.740 (229)	1.117 (157)
Fluor 3	4.787 (284)	3.389 (179)	2.271 (235)	2.404 (220)	0.939 (248)	1.407 (163)
Fluor 4	1.677 (134)	3.092 (161)	3.756 (245)	1.706 (127)	-0.355 (141)	-0.444 (154)
Fluor 5	2.327 (124)	2.795 (150)	2.119 (204)	1.572 (122)	-0.822 (125)	-0.977 (144)
Fluor 6	1.544 (126)	2.838 (147)	3.960 (236)	1.554 (118)	-0.161 (143)	-0.510 (153)
Fluor 7	1.434 (113)	3.219 (155)	4.631 (244)	1.607 (119)	0.040 (146)	0.350 (154)

Die in dieser und den folgenden Tabellen angegebenen Temperaturfaktoren B_{ik} beziehen sich auf folgenden Ausdruck :

$$\exp(-1/4(B_{11} \cdot h^2 a^{*2} + B_{22} \cdot k^2 b^{*2} + B_{33} \cdot l^2 c^{*2} + 2 B_{12} \cdot h \cdot k \cdot a^* b^* + 2 B_{13} \cdot h \cdot l \cdot a^* c^* + 2 B_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* c^*))$$

III.8.1

Lageparameter für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$

Raumgruppe $P3_121$

Neutronendaten

$a = 7.488 \text{ \AA}$ $c = 18.257 \text{ \AA}$

	x	y	z
Eisen 1	0.3159 (3)	0.0	0.3333
Eisen 2	0.3377 (2)	0.0	0.8333
Mangan	0.4889 (25)	0.8326 (25)	0.1717 (4)
Natrium 1	0.4983 (18)	0.8686 (15)	0.6687 (3)
Natrium 2	0.8530 (24)	0.0	0.3333
Natrium 3	0.8646 (29)	0.0416 (22)	0.8367 (14)
Fluor 1	0.7613 (5)	0.1953 (9)	0.6043 (2)
Fluor 2	0.7936 (11)	0.9367 (5)	0.9462 (2)
Fluor 3	0.5570 (11)	0.4253 (5)	0.0539 (2)
Fluor 4	0.8069 (5)	0.4292 (5)	0.1895 (2)
Fluor 5	0.0691 (4)	0.3740 (5)	0.2707 (1)
Fluor 6	0.1934 (5)	0.2453 (5)	0.1437 (2)
Fluor 7	0.0508 (5)	0.4298 (4)	0.8741 (1)

Tabelle 21

Extinktionsparameter : $0.34 \cdot 10^{-4}$

III.8.2

Temperaturfaktoren für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7 \left[\frac{\text{\AA}^2}{\text{Atom}} \right]$ Neutronendaten

	B 11	B 22	B 33	B 12	B 13	B 23
Eisen 1	2.025 (64)	1.529 (78)	0.775 (47)	0.765 (39)	0.052 (35)	0.103 (70)
Eisen 2	1.101 (48)	0.929 (68)	2.028 (57)	0.465 (24)	0.124 (35)	0.248 (69)
Mangan	1.419 (318)	1.182 (270)	1.357 (256)	0.587 (210)	0.158 (222)	0.122 (230)
Natrium 1	3.810 (218)	4.020 (453)	4.166 (192)	2.247 (270)	0.449 (178)	-0.897 (196)
Natrium 2	2.975 (405)	4.898 (677)	4.435 (495)	2.449 (338)	0.275 (229)	0.550 (458)
Natrium 3	5.745 (864)	4.064 (1084)	2.492 (612)	2.081 (808)	2.433 (778)	1.374 (784)
Fluor 1	3.036 (122)	3.383 (190)	2.087 (109)	0.941 (174)	-1.315 (90)	-0.582 (136)
Fluor 2	5.622 (266)	3.434 (139)	2.131 (95)	3.248 (198)	0.630 (150)	0.918 (98)
Fluor 3	5.289 (271)	3.689 (142)	2.454 (127)	2.476 (216)	0.755 (170)	1.192 (104)
Fluor 4	1.715 (132)	3.173 (143)	4.183 (127)	1.714 (118)	-0.247 (104)	-0.549 (116)
Fluor 5	2.709 (111)	3.196 (133)	2.366 (79)	1.830 (110)	-0.913 (76)	-1.062 (92)
Fluor 6	1.723 (121)	2.923 (133)	3.946 (120)	1.503 (106)	-0.173 (102)	-0.331 (108)
Fluor 7	1.737 (108)	3.103 (116)	3.567 (106)	1.463 (98)	0.375 (96)	0.673 (86)

III.9.1

Lageparameter für Na_2MnVF_7

Raumgruppe $P3_121$

Röntgendaten

$a = 7.492 \text{ \AA}$ $c = 18.261 \text{ \AA}$

	x	y	z
Vanadium 1	0.3177 (5)	0.0	0.3333
Vanadium 2	0.3399 (5)	0.0	0.8333
Mangan	0.4957 (5)	0.8377 (4)	0.1698 (1)
Natrium 1	0.5143 (15)	0.8723 (10)	0.6694 (3)
Natrium 2	0.8245 (19)	0.0	0.3333
Natrium 3	0.8674 (22)	0.0378 (25)	0.8382 (15)
Fluor 1	0.7557 (12)	0.1939 (15)	0.6057 (4)
Fluor 2	0.7957 (18)	0.9346 (13)	0.9470 (4)
Fluor 3	0.5589 (18)	0.4249 (13)	0.0541 (4)
Fluor 4	0.8092 (12)	0.4361 (13)	0.1884 (4)
Fluor 5	0.0658 (12)	0.3766 (13)	0.2688 (3)
Fluor 6	0.1959 (13)	0.2473 (12)	0.1452 (4)
Fluor 7	0.0527 (12)	0.4275 (12)	0.8730 (4)

Tabelle 23

Extinktionskoeffizient : $0.12 \cdot 10^{-5}$

III.9.2

Temperaturfaktoren für $\text{Na}_2\text{MnVF}_7[\text{O}^2]$ Röntgendaten

	B 11	B 22	B 33	B 12	B 13	B 23
Vanadium 1	1.794 (121)	0.785 (110)	0.205 (86)	0.392 (56)	-0.014 (34)	-0.029 (67)
Vanadium 2	0.938 (101)	0.602 (116)	0.983 (95)	0.301 (58)	0.053 (33)	0.105 (65)
Mangan	0.953 (64)	0.942 (75)	1.291 (65)	0.436 (58)	0.011 (48)	-0.025 (56)
Natrium 1	3.307 (278)	1.824 (269)	2.960 (204)	0.702 (256)	0.405 (180)	-1.067 (174)
Natrium 2	5.399 (540)	8.739 (811)	5.520 (444)	4.369 (406)	1.212 (212)	2.423 (423)
Natrium 3	2.731 (616)	1.458 (1001)	0.484 (561)	0.476 (670)	0.097 (488)	-0.011 (680)
Fluor 1	2.575 (337)	3.566 (469)	1.897 (293)	0.722 (398)	-1.391 (252)	-0.985 (322)
Fluor 2	5.520 (583)	2.725 (354)	2.506 (310)	2.922 (422)	0.186 (368)	1.085 (269)
Fluor 3	4.653 (547)	3.662 (388)	2.277 (309)	2.324 (446)	1.483 (378)	1.779 (292)
Fluor 4	2.277 (391)	4.071 (419)	2.867 (316)	2.184 (344)	-0.777 (294)	-0.803 (292)
Fluor 5	3.322 (381)	3.742 (392)	1.814 (274)	2.168 (340)	-0.545 (250)	-0.588 (266)
Fluor 6	1.852 (353)	3.158 (343)	3.368 (326)	1.546 (306)	-0.434 (294)	-0.327 (284)
Fluor 7	2.003 (336)	4.323 (413)	4.298 (359)	2.220 (320)	-0.052 (304)	0.257 (308)

III.10.1

Lageparameter für $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$

Raumgruppe Imm2

Röntgendaten

$a = 7.245 \text{ \AA}$ $b = 10.320 \text{ \AA}$ $c = 7.458 \text{ \AA}$

	x	y	z
Eisen	0.0	0.2510 (3)	0.2471 (3)
Nickel	0.2504 (3)	0.0	-0.0028 (3)
Natrium 1	0.2445 (12)	0.0	0.4895 (20)
Natrium 2	0.0	0.2479 (15)	0.7541 (11)
Fluor 1	0.0	0.0	0.8998 (10)
Fluor 2	0.0	0.5	0.6054 (10)
Fluor 3	0.0	0.1573 (6)	0.4772 (6)
Fluor 4	0.0	0.3352 (6)	0.0174 (6)
Fluor 5	0.1980 (6)	0.1329 (5)	0.1816 (5)
Fluor 6	0.3047 (6)	0.1341 (4)	0.8122 (4)

Tabelle 25

Extinktionskoeffizient : $0.66 \cdot 10^{-5}$

Die z-Koordinaten von Eisen und Nickel wurden wegen des Freiheitsgrades in z abwechselnd festgehalten.

Temperaturfaktoren für $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ $\left[\text{\AA}^2 \right]$

Röntgendaten

	B 11	B 22	B 33	B 12	B 13	B 23
Eisen	0.372 (24)	0.368 (25)	0.413 (25)	0.0	0.0	-0.192 (19)
Nickel	0.411 (22)	0.476 (23)	0.613 (23)	0.0	0.081 (17)	0.0
Natrium 1	1.510 (113)	1.884 (106)	4.496 (163)	0.0	-0.631 (113)	0.0
Natrium 2	1.582 (94)	3.726 (146)	1.197 (92)	0.0	0.0	-1.326 (108)
Fluor 1	0.166 (222)	3.108 (416)	1.128 (294)	0.0	0.0	0.0
Fluor 2	0.669 (252)	1.910 (359)	1.805 (361)	0.0	0.0	0.0
Fluor 3	2.042 (188)	1.784 (194)	0.590 (162)	0.0	0.0	0.357 (136)
Fluor 4	1.393 (105)					
Fluor 5	1.263 (154)	1.807 (197)	2.973 (269)	0.647 (181)	0.344 (204)	-1.192 (213)
Fluor 6	1.165 (139)	0.937 (149)	1.149 (163)	-0.180 (154)	0.007 (153)	0.691 (151)

Tabelle 26

Das Ion Fluor 4 wurde nur isotrop verfeinert (~~es~~ hatte die Tendenz nicht definierte anisotrope Temperaturfaktoren anzunehmen)

III.11.

Tabelle 26a Atomlagen in $\text{Na}_2\text{MnCrF}_7$

Atom	x	y	z
Chrom 1	0.3196 (2)	0.0	0.3333
Chrom 2	0.3398 (2)	0.0	0.8333
Mangan	0.4979 (3)	0.8370 (3)	0.1703 (1)
Natrium 1	0.5037 (10)	0.8736 (8)	0.6689 (2)
Natrium 2	0.8504 (15)	0.0	0.3333
Natrium 3	0.8528 (13)	0.0	0.8333
Fluor 1	0.7629 (7)	0.2027 (12)	0.6037 (2)
Fluor 2	0.7885 (12)	0.9285 (7)	0.9461 (2)
Fluor 3	0.5619 (12)	0.4243 (7)	0.0539 (2)
Fluor 4	0.8075 (7)	0.4302 (7)	0.1901 (2)
Fluor 5	0.0715 (6)	0.3774 (7)	0.2695 (2)
Fluor 6	0.1945 (7)	0.2487 (7)	0.1450 (2)
Fluor 7	0.0478 (6)	0.4268 (6)	0.8740 (2)

Tabelle 26b Temperaturfaktoren von $\text{Na}_2\text{MnCrF}_7$ [$\text{\AA}^2$]

	B 11	B 22	B 33	B 12	B 13	B 23
Cr 1	1.51(6)	0.91(6)	0.63(4)	0.45(3)	0.02(2)	0.05(5)
Cr 2	0.74(5)	0.54(6)	1.76(5)	0.27(3)	0.04(3)	0.07(5)
Mn	0.76(3)	0.67(4)	1.15(3)	0.33(3)	-0.07(3)	-0.07(3)
Na 1	3.97(18)	2.65(20)	3.56(14)	2.03(17)	0.27(13)	-0.65(12)
Na 2	7.10(45)	8.88(57)	8.03(43)	4.44(29)	0.59(21)	1.17(43)
Na 3	6.43(41)	8.40(48)	2.97(22)	4.20(24)	1.47(15)	2.93(29)
F 1	2.21(19)	3.69(29)	2.23(17)	1.04(24)	-1.14(15)	-0.44(25)
F 2	4.01(30)	2.72(20)	2.16(17)	2.13(24)	0.13(24)	0.80(15)
F 3	3.87(33)	2.85(20)	2.38(19)	2.08(26)	0.92(25)	0.90(16)
F 4	1.45(21)	2.65(21)	3.61(21)	1.47(18)	-0.24(16)	-0.39(16)
F 5	1.92(17)	2.40(19)	2.30(15)	1.25(16)	-0.81(13)	-0.95(16)
F 6	1.66(20)	2.43(19)	3.60(21)	1.50(17)	-0.11(17)	-0.41(16)
F 7	1.37(17)	2.60(18)	3.09(17)	1.32(16)	0.18(16)	0.53(15)

III.12.

Abstands- und Winkel- Tabellen

Alle im Folgenden angegebenen Abstände und Winkel wurden mit Hilfe des Programms ORFFE 3 auf einer IBM370/145 des FB Geowissenschaften der Universität Marburg berechnet. Bei dem Programm handelt es sich um die Texas A&M Version vom November 1972 des ursprünglich von Busing, Martin und Levy entwickelten Programms gleichen Namens.

Getrennt für die untersuchten Vertreter des $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Typs und für den Weberit $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ werden zunächst an Hand von Ausschnitten der Strukturen die Verbrückungswinkel aufgeführt.

Im Anschluss daran folgen für jedes kristallographisch unterschiedliche Kation die Koordinationssphäre, alle Kation - Anion Abstände und alle Winkel innerhalb der Koordinationspolyeder. Bei den Winkeln ist das Kation in jedem Fall der Vertex.

Für die Übergangsmetall - F_6 - Oktaeder werden außerdem die Fluor - Fluor Abstände benachbarter Anionen angegeben.

Alle Abstandsangaben erfolgen in Angström Einheiten. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle des zugehörigen Wertes.

Die folgende Abbildung zeigt einen Ausschnitt der Struktur von $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{V})\text{F}_7$.

Bei den angegebenen Abständen handelt es sich um die durch Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Werte für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$.

Winkel und Abstände innerhalb der Oktaeder werden im Anschluss gegeben.

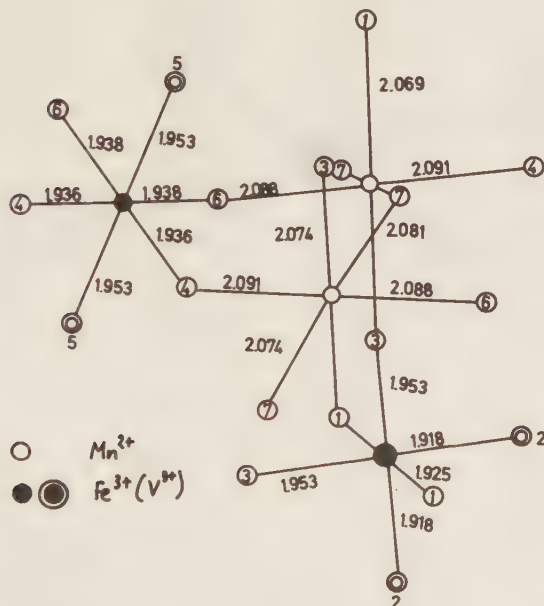
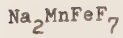


Abb. 15

Winkel	$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$		Na_2MnVF_7
	Röntgen	Neutronen	Röntgen
Fe1 - F1 - Mn	144.8 (2)	144.8 (6)	142.6 (4)
Fe1 - F3 - Mn	135.3 (2)	135.4 (7)	135.5 (5)
Fe2 - F4 - Mn	136.2 (2)	136.4 (5)	136.1 (4)
Fe2 - F6 - Mn	137.5 (2)	138.3 (5)	138.8 (4)
Mn - F7 - Mn	128.8 (2)	130.1 (1)	130.5 (4)

Tab. 27



Eisen 1 bzw. Vanadium 1

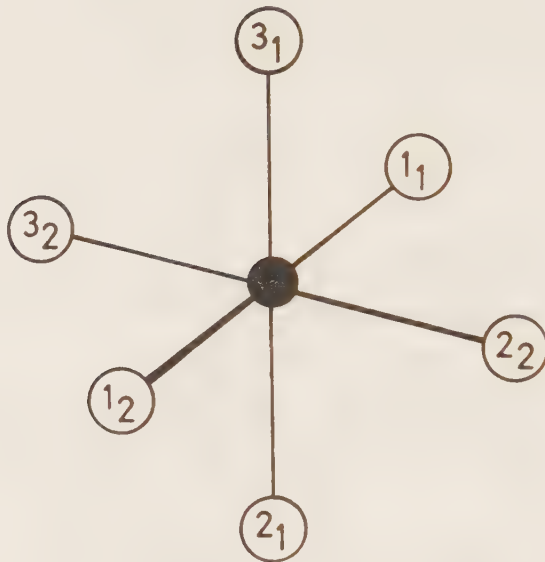


Abb. 16

Abstand	$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$	Na_2MnVF_7	
	Röntgen	Neutronen	Röntgen
M1 - F2 ₁	1.918 (4)	1.914 (4)	1.904 (9)
- F2 ₂	1.918 (4)	1.914 (4)	1.904 (9)
- F1 ₁	1.925 (3)	1.922 (3)	1.937 (7)
- F1 ₂	1.925 (3)	1.922 (3)	1.937 (7)
- F3 ₁	1.953 (4)	1.946 (4)	1.941 (9)
- F3 ₂	1.953 (4)	1.946 (4)	1.941 (9)
Mittel	1.932	1.927	1.927

Tabelle 28

Winkel

	$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$		Na_2MnVF_7
	Röntgen	Neutronen	Röntgen
$\text{F1}_1\text{-M1-F3}_2$	93.3 (2)	93.3 (3)	94.5 (5)
$\text{F1}_1\text{-M1-F2}_2$	85.6 (2)	84.8 (2)	84.3 (5)
$\text{F2}_2\text{-M1-F1}_2$	95.0 (2)	94.8 (3)	95.2 (5)
$\text{F1}_2\text{-M1-F3}_2$	86.1 (2)	87.1 (3)	86.0 (5)
$\text{F3}_1\text{-M1-F2}_2$	93.3 (2)	93.1 (3)	93.3 (5)
-F1_1	86.1 (2)	87.1 (3)	86.0 (5)
-F3_2	84.9 (3)	84.1 (4)	85.4 (7)
-F1_2	93.3 (2)	93.3 (3)	94.5 (5)
$\text{F2}_1\text{-M1-F1}_2$	85.6 (2)	84.8 (2)	84.3 (5)
-F2_2	88.5 (3)	89.8 (4)	88.0 (7)
-F1_1	95.0 (2)	94.8 (3)	95.2 (5)
-F3_2	93.3 (2)	93.1 (3)	93.3 (5)
$\text{F3}_1\text{-M1-F2}_1$	177.9 (3)	176.7 (4)	178.3 (6)
$\text{F1}_1\text{-M1-F1}_2$	179.2 (4)	179.4 (4)	179.3 (8)
$\text{F2}_2\text{-M1-F3}_2$	177.9 (3)	176.7 (4)	178.3 (6)

Fluor - Fluor Abstände

$\text{F1}_2 - \text{F2}_2$	2.833 (7)	2.823 (8)	2.837 (16)
- F3_1	2.820 (6)	2.812 (7)	2.848 (14)
- F2_1	2.611 (6)	2.587 (6)	2.576 (13)
- F3_2	2.647 (6)	2.665 (6)	2.645 (12)
$\text{F2}_1 - \text{F2}_2$	2.678 (10)	2.702 (12)	2.645 (22)
- F3_2	2.815 (5)	2.802 (7)	2.797 (12)
- F1_1	2.833 (7)	2.823 (8)	2.837 (16)
$\text{F2}_2 - \text{F1}_1$	2.611 (6)	2.587 (6)	2.576 (13)
- F3_1	2.815 (5)	2.802 (7)	2.797 (12)
$\text{F1}_1 - \text{F3}_1$	2.647 (6)	2.665 (6)	2.645 (12)
- F3_2	2.820 (6)	2.812 (7)	2.848 (14)
$\text{F3}_1 - \text{F3}_2$	2.636 (10)	2.607 (12)	2.632 (22)
Mittel	2.731	2.724	2.724



Eisen 2 bzw. Vanadium 2

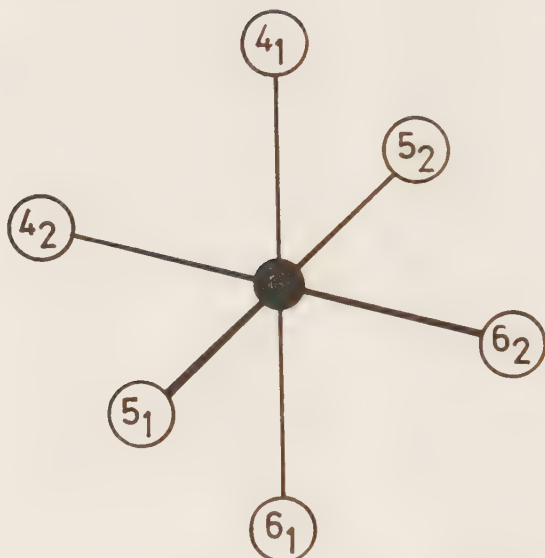


Abb. 17

Abstand	$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$	Na_2MnVF_7	
	Röntgen	Neutronen	Röntgen
M2 - F4 ₁	1.936 (4)	1.930 (5)	1.937 (12)
- F4 ₂	1.936 (4)	1.930 (5)	1.937 (12)
- F6 ₁	1.938 (4)	1.937 (5)	1.951 (12)
- F6 ₂	1.938 (4)	1.937 (5)	1.951 (12)
- F5 ₁	1.953 (3)	1.952 (3)	1.914 (6)
- F5 ₂	1.953 (3)	1.952 (3)	1.914 (6)
Mittel	1.942	1.940	1.934

Tabelle 30

Winkel

	$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$		Na_2MnVF_7
	Röntgen	Neutronen	Röntgen
F5 ₁ -M2-F4 ₂	93.6 (1)	93.2 (1)	92.6 (3)
F4 ₂ -M2-F5 ₂	85.9 (2)	86.2 (2)	86.1 (4)
F5 ₂ -M2-F6 ₂	94.1 (2)	93.8 (2)	93.5 (4)
F6 ₂ -M2-F5 ₁	86.3 (1)	86.7 (1)	87.7 (3)
F4 ₁ -M2-F5 ₁	85.9 (2)	86.2 (2)	86.1 (4)
-F4 ₂	85.7 (2)	86.3 (2)	84.3 (5)
-F5 ₂	93.6 (1)	93.2 (1)	92.6 (3)
-F6 ₂	94.1 (1)	93.8 (1)	94.9 (3)
F6 ₁ -M2-F5 ₁	94.1 (2)	93.8 (2)	93.5 (4)
-F4 ₂	94.1 (1)	93.8 (1)	94.9 (3)
-F5 ₂	86.3 (1)	86.7 (1)	87.7 (3)
-F6 ₂	86.0 (2)	86.1 (2)	85.9 (4)
F5 ₁ -M2-F5 ₂	179.4 (2)	179.2 (3)	178.3 (7)
F4 ₁ -M2-F6 ₁	179.9 (1)	179.9 (1)	179.1 (3)
F4 ₂ -M2-F6 ₂	179.9 (1)	179.9 (1)	179.1 (3)

Fluor - Fluor Abstände

F5 ₁ - F6 ₂	2.660 (5)	2.671 (5)	2.679 (12)
- F4 ₁	2.651 (5)	2.652 (5)	2.628 (14)
- F6 ₁	2.849 (5)	2.840 (5)	2.816 (13)
- F4 ₂	2.836 (5)	2.822 (5)	2.785 (11)
F6 ₁ - F6 ₂	2.643 (6)	2.644 (6)	2.660 (17)
- F4 ₂	2.836 (6)	2.824 (6)	2.863 (15)
- F5 ₂	2.660 (5)	2.671 (5)	2.679 (12)
F6 ₂ - F4 ₁	2.836 (6)	2.824 (6)	2.863 (15)
- F5 ₂	2.849 (5)	2.840 (5)	2.816 (13)
F5 ₂ - F4 ₁	2.836 (5)	2.822 (5)	2.785 (11)
- F4 ₂	2.651 (5)	2.652 (5)	2.628 (14)
F4 ₁ - F4 ₂	2.634 (6)	2.640 (6)	2.600 (16)

Mittel	2.745	2.742	2.734
--------	-------	-------	-------

Tabelle 31



Mangan

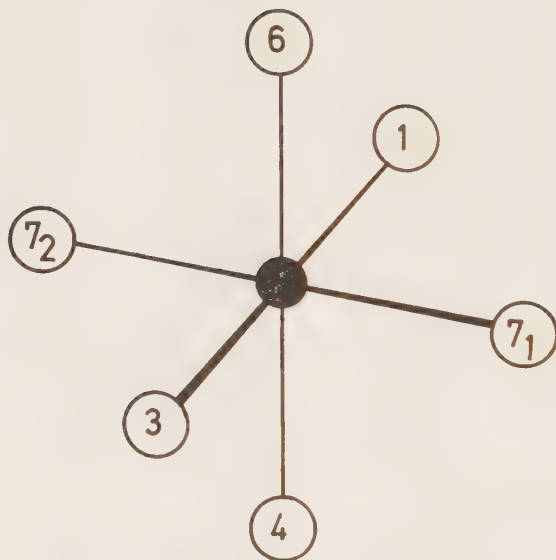


Abb. 18

Abstand	$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$	Na_2MnVF_7	
	Röntgen	Neutronen	Röntgen
Mn - F1	2.069 (4)	2.117 (10)	2.091 (7)
- F7 ₁	2.074 (4)	2.071 (21)	2.071 (11)
- F3	2.074 (4)	2.036 (9)	2.071 (7)
- F7 ₂	2.081 (4)	2.066 (22)	2.056 (10)
- F6	2.088 (4)	2.134 (15)	2.077 (10)
- F4	2.091 (4)	2.039 (14)	2.076 (10)
Mittel	2.080	2.077	2.074

Tabelle 32

Winkel

	$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$		Na_2MnVF_7
	Röntgen	Neutronen	Röntgen
F3 - Mn-F7 ₂	84.1 (2)	86.0 (5)	85.0 (4)
F7 ₂ - Mn-F1	93.0 (1)	91.3 (8)	92.7 (3)
F1 - Mn-F7 ₁	83.1 (1)	82.7 (4)	83.9 (3)
F7 ₁ - Mn-F3	99.8 (2)	99.8 (9)	98.4 (4)
F6 - Mn-F3	87.6 (2)	87.0 (5)	88.1 (4)
- F7 ₂	85.1 (1)	84.2 (7)	84.9 (4)
- F1	91.2 (2)	88.1 (6)	90.3 (4)
- F7 ₁	94.9 (1)	92.9 (6)	94.2 (3)
F4 - Mn-F3	95.9 (2)	98.8 (6)	95.2 (4)
- F7 ₂	95.3 (1)	96.3 (7)	94.3 (4)
- F1	85.3 (2)	86.1 (4)	86.5 (4)
- F7 ₁	84.4 (1)	86.0 (7)	84.5 (4)
F6 - Mn-F4	176.5 (1)	174.2 (5)	176.6 (3)
F3 - Mn-F1	177.0 (1)	174.6 (10)	177.3 (4)
F7 ₁ - Mn-F7 ₂	176.1 (1)	173.5 (7)	176.4 (2)

Fluor - Fluor Abstände

F3 - F6	2.882 (6)	2.872 (7)	2.884 (13)
- F7 ₂	2.783 (5)	2.798 (5)	2.788 (12)
- F4	3.092 (6)	3.094 (7)	3.063 (13)
- F7 ₁	3.172 (5)	3.141 (5)	3.136 (12)
F7 ₁ - F1	2.749 (5)	2.769 (5)	2.782 (13)
- F4	2.797 (5)	2.803 (5)	2.788 (14)
- F6	3.067 (5)	3.048 (5)	3.039 (12)
F6 - F1	2.971 (6)	2.955 (6)	2.955 (13)
- F7 ₂	2.820 (6)	2.817 (6)	2.789 (16)
F7 ₂ - F1	3.010 (5)	2.992 (4)	3.000 (11)
- F4	3.082 (4)	3.058 (4)	3.077 (10)
F1 - F4	2.817 (6)	2.839 (6)	2.855 (14)

Mittel	2.937	2.932	2.930
--------	-------	-------	-------



Natrium 1

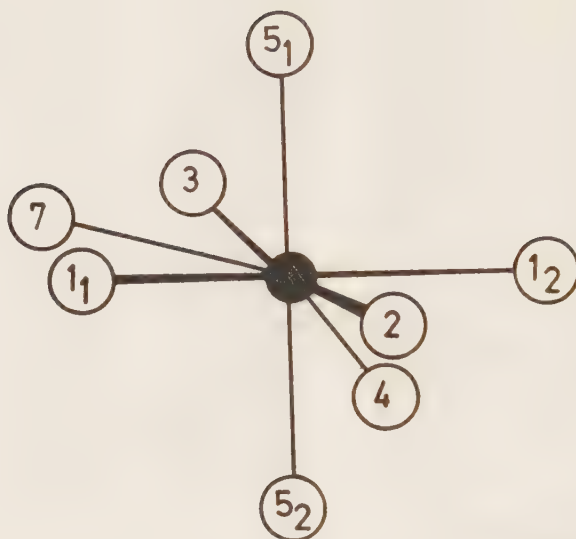


Abb. 19

Abstand	$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$		
	Röntgen	Neutronen	Na_2MnVF_7
Na1 - F5 ₁	2.272 (5)	2.289 (14)	2.276 (13)
- F5 ₂	2.421 (6)	2.396 (14)	2.436 (15)
- F2	2.505 (7)	2.512 (13)	2.434 (16)
- F1 ₁	2.547 (5)	2.535 (9)	2.464 (10)
- F4	2.635 (5)	2.634 (7)	2.652 (9)
- F7	2.658 (5)	2.676 (9)	2.758 (11)
- F3	2.704 (6)	2.717 (11)	2.795 (15)
- F1 ₂	3.028 (6)	3.042 (11)	3.037 (13)
Mittel	2.596	2.600	2.607

Tabelle 34

Winkel

	$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$		Na_2MnVF_7
	Röntgen	Neutronen	Röntgen
$\text{F5}_1\text{-Na1-F1}_1$	88.7 (2)	88.0 (4)	91.5 (5)
-F7	88.4 (1)	87.6 (2)	86.9 (3)
-F3	83.7 (2)	83.4 (3)	81.4 (4)
-F1 ₂	79.6 (2)	78.7 (4)	77.9 (4)
-F4	121.1 (2)	120.6 (5)	122.3 (5)
-F2	83.9 (2)	84.0 (5)	87.9 (5)
$\text{F5}_2\text{-Na1-F1}_1$	87.7 (2)	88.1 (4)	87.6 (4)
-F7	88.0 (2)	89.1 (5)	87.7 (4)
-F3	96.6 (2)	97.4 (5)	94.6 (5)
-F1 ₂	104.1 (1)	105.2 (3)	102.8 (3)
-F4	63.1 (1)	63.4 (2)	62.0 (4)
-F2	96.4 (2)	95.8 (3)	96.6 (4)
$\text{F1}_1\text{-Na1-F7}$	63.7 (1)	64.1 (2)	64.1 (3)
F7 -Na1-F3	62.5 (1)	62.5 (2)	60.3 (3)
F3 -Na1-F1_2	54.7 (1)	54.8 (2)	53.8 (2)
$\text{F1}_2\text{-Na1-F4}$	59.2 (1)	59.5 (2)	59.8 (3)
F4 -Na1-F2	78.4 (1)	78.0 (2)	79.2 (3)
F2 -Na1-F1_1	62.2 (1)	61.7 (2)	63.5 (4)
$\text{F1}_1\text{-Na1-F1}_2$	168.2 (3)	166.5 (6)	169.4 (5)
F2 -Na1-F3	165.0 (2)	164.8 (6)	166.8 (5)
$\text{F5}_1\text{-Na1-F5}_2$	175.7 (2)	175.7 (4)	174.4 (4)
F4 -Na1-F7	145.8 (2)	147.0 (6)	143.6 (6)

Tabelle 35



Natrium 2

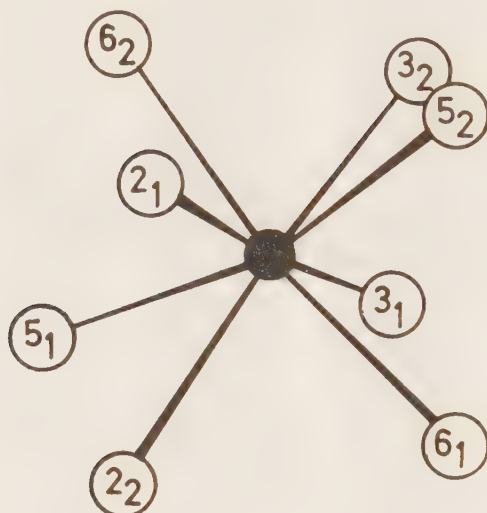


Abb. 20

Abstand	$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$	Na_2MnVF_7	
	Röntgen	Neutronen	Röntgen
Na2 - F2 ₁	2.514 (7)	2.506 (16)	2.675 (16)
- F2 ₂	2.514 (7)	2.506 (16)	2.675 (16)
- F5 ₁	2.678 (3)	2.690 (3)	2.742 (8)
- F5 ₂	2.678 (3)	2.690 (3)	2.742 (8)
- F6 ₁	2.683 (4)	2.701 (5)	2.695 (7)
- F6 ₂	2.683 (4)	2.701 (5)	2.695 (7)
- F3 ₁	2.867 (7)	2.888 (17)	2.712 (16)
- F3 ₂	2.867 (7)	2.888 (17)	2.712 (16)
Mittel	2.686	2.696	2.706

Tabelle 36

Winkel

	$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$		Na_2MnVF_7
	Röntgen	Neutronen	Röntgen
$\text{F2}_1\text{-Na2-F2}_2$	64.4 (2)	65.2 (5)	59.3 (5)
-F5 ₁	94.8 (2)	95.7 (4)	91.1 (5)
-F5 ₂	75.9 (2)	76.4 (3)	74.3 (4)
-F6 ₁	119.4 (2)	120.2 (5)	115.2 (4)
-F6 ₂	79.9 (1)	80.5 (2)	78.3 (3)
-F3 ₂	120.5 (1)	120.6 (1)	121.3 (3)
$\text{F3}_1\text{-Na2-F2}_2$	120.5 (1)	120.6 (1)	121.3 (3)
-F5 ₁	87.3 (2)	87.2 (3)	89.8 (4)
-F5 ₂	102.3 (2)	101.2 (4)	104.8 (4)
-F6 ₁	62.5 (1)	61.7 (3)	64.5 (3)
-F6 ₂	97.5 (2)	96.6 (5)	101.9 (4)
-F3 ₂	54.7 (2)	53.7 (4)	58.1 (5)
$\text{F2}_2\text{-Na2-F5}_1$	75.9 (2)	76.4 (3)	74.3 (4)
$\text{F5}_1\text{-Na2-F6}_2$	59.5 (1)	59.4 (1)	59.0 (3)
$\text{F6}_2\text{-Na2-F3}_2$	62.5 (1)	61.7 (3)	64.5 (3)
$\text{F3}_2\text{-Na2-F5}_2$	87.3 (2)	87.2 (3)	89.8 (4)
$\text{F5}_2\text{-Na2-F6}_1$	59.5 (1)	59.4 (1)	59.0 (3)
$\text{F6}_1\text{-Na2-F2}_2$	79.9 (1)	80.5 (2)	78.3 (3)
$\text{F6}_1\text{-Na2-F6}_2$	158.5 (3)	156.9 (8)	165.3 (7)
$\text{F2}_1\text{-Na2-F2}_2$	175.1 (2)	174.1 (4)	179.0 (4)
$\text{F5}_1\text{-Na2-F5}_2$	169.2 (3)	170.7 (8)	163.4 (8)
$\text{F2}_2\text{-Na2-F3}_2$	175.1 (2)	174.1 (4)	179.0 (4)

Tabelle 38



Natrium 3

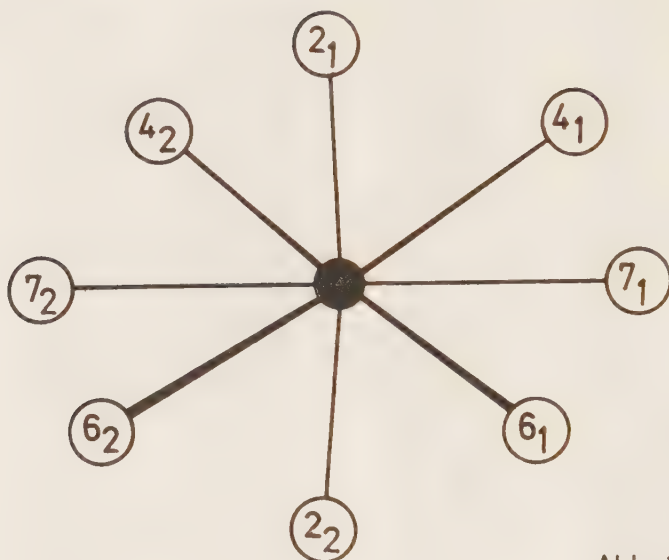


Abb. 21

Abstand	$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$	Na_2MnVF_7	
	Röntgen	Neutronen	Röntgen
$\text{Na}_3 - \text{F}2_1$	2.102 (13)	2.083 (25)	2.102 (28)
- $\text{F}2_2$	2.146 (14)	2.168 (26)	2.178 (29)
- $\text{F}6_1$	2.535 (7)	2.506 (21)	2.495 (18)
- $\text{F}4_1$	2.584 (9)	2.596 (24)	2.592 (23)
- $\text{F}7_1$	2.638 (7)	2.599 (16)	2.608 (19)
- $\text{F}6_2$	2.785 (8)	2.793 (24)	2.759 (23)
- $\text{F}4_2$	2.829 (7)	2.873 (19)	2.842 (17)
- $\text{F}7_2$	3.142 (7)	3.171 (15)	3.128 (19)
Mittel	2.595	2.599	2.588

Tabelle 39

Winkel

	$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$		Na_2MnVF_7	
	Röntgen	Neutronen	Röntgen	
$\text{F2}_1\text{-Na3-F7}_1$	92.4 (4)	94.6 (9)	94.4 (9)	
-F6 ₁	91.7 (4)	93.9 (9)	94.7 (10)	
-F6 ₂	92.4 (4)	92.9 (8)	92.8 (9)	
-F7 ₂	87.6 (2)	86.2 (5)	86.4 (6)	
-F4 ₂	88.1 (3)	86.6 (6)	86.3 (6)	
-F4 ₁	87.0 (4)	86.9 (9)	86.8 (9)	
$\text{F2}_2\text{-Na3-F7}_1$	101.1 (3)	100.6 (7)	99.2 (8)	
-F6 ₁	98.7 (4)	99.2 (9)	98.6 (9)	
-F6 ₂	84.2 (4)	84.5 (8)	85.9 (9)	
-F7 ₂	78.8 (3)	78.3 (6)	79.6 (7)	
-F4 ₂	80.2 (3)	78.6 (7)	79.3 (7)	
-F4 ₁	93.8 (4)	92.3 (9)	91.3 (9)	
$\text{F6}_1\text{-Na3-F6}_2$	59.4 (2)	59.6 (5)	60.6 (6)	
$\text{F6}_2\text{-Na3-F7}_2$	56.4 (2)	55.9 (4)	56.1 (5)	
$\text{F7}_2\text{-Na3-F4}_2$	55.6 (1)	55.0 (3)	55.4 (4)	
$\text{F4}_2\text{-Na3-F4}_1$	58.0 (2)	57.5 (5)	56.9 (6)	
$\text{F4}_1\text{-Na3-F7}_1$	64.8 (2)	65.3 (5)	64.8 (6)	
$\text{F7}_1\text{-Na3-F6}_1$	66.0 (2)	66.9 (4)	66.2 (5)	
$\text{F2}_1\text{-Na3-F2}_2$	165.5 (3)	162.9 (8)	163.9 (8)	
$\text{F4}_1\text{-Na3-F6}_2$	169.9 (3)	168.3 (7)	168.4 (7)	
$\text{F4}_2\text{-Na3-F6}_1$	171.3 (3)	170.4 (9)	172.0 (10)	
$\text{F7}_1\text{-Na3-F7}_2$	178.3 (3)	177.5 (10)	176.9 (9)	

Tabelle 40

Die folgende Abbildung zeigt einen Ausschnitt der Struktur von $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$. Die angegebenen Abstände wurden durch Röntgenstrukturanalyse erhalten.

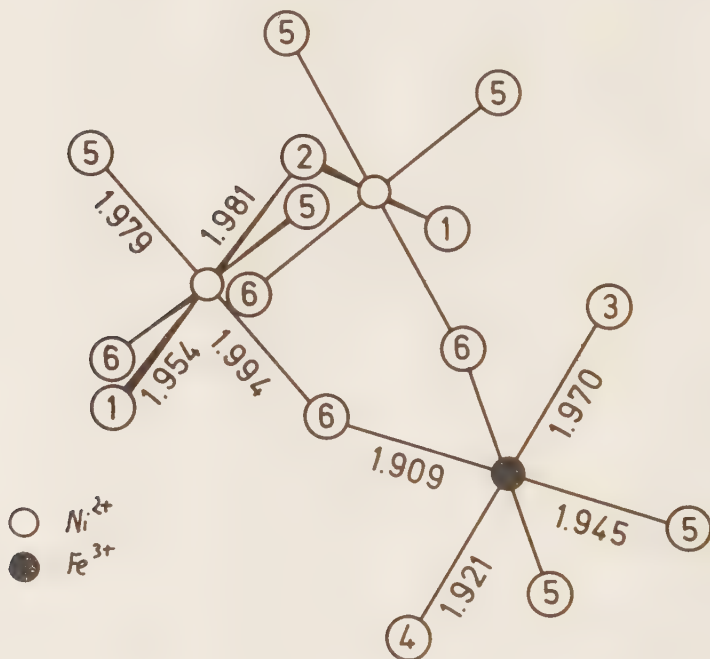


Abb. 22

	$\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$
Winkel	Röntgen
Fe1 - F5 - N1	138.6 (3)
Fe1 - F6 - N1	138.9 (2)
Ni - F1 - N1	136.4 (4)
Ni - F2 - N1	131.9 (4)

Tab. 41

$\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$

Eisen

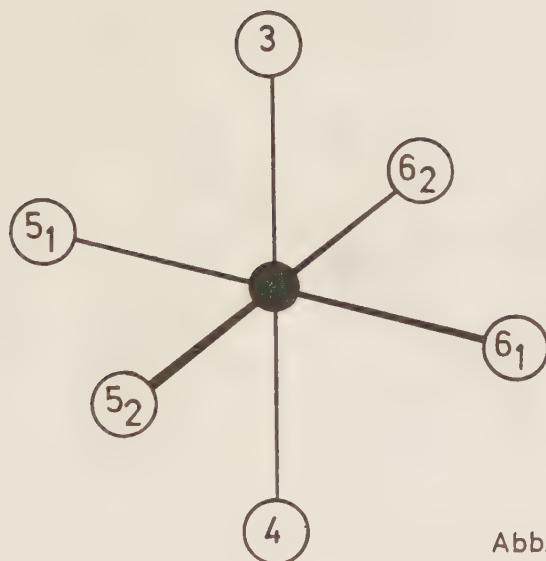


Abb. 23

Abstand

Fe - F6 ₁	1.909 (5)
- F6 ₂	1.909 (5)
- F4	1.921 (6)
- F5 ₁	1.945 (5)
- F5 ₂	1.945 (5)
- F3	1.970 (6)

Mittel	1.933
--------	-------

Tabelle 42

$\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$

Nickel

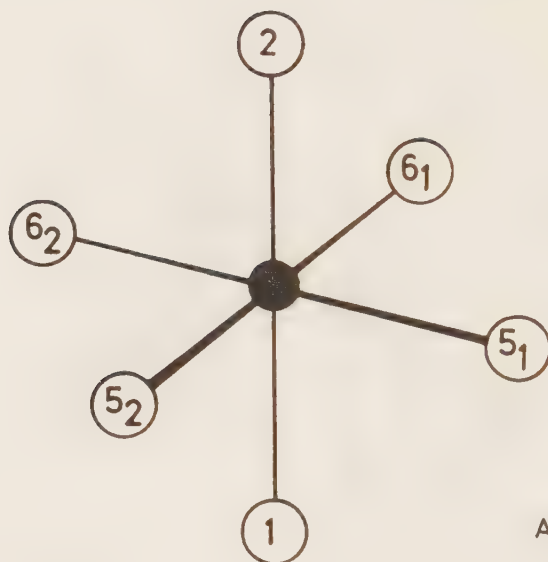


Abb. 24

Abstand

Ni - F1	1.954 (4)
- F5 ₁	1.979 (5)
- F5 ₂	1.979 (5)
- F2	1.981 (4)
- F6 ₁	1.994 (4)
- F6 ₂	1.994 (4)

Mittel 1.980

Tabelle 43

Winkel

F6 ₁ -Fe-F6 ₂	95.7 (3)	F6 ₂ -Fe-F5 ₁	84.6 (2)
F5 ₁ -Fe-F5 ₂	95.1 (3)	F5 ₂ -Fe-F6 ₁	84.6 (2)
F3 -Fe-F6 ₁	94.8 (2)	F4 -Fe-F6 ₁	86.9 (2)
-F6 ₂	94.8 (2)	-F6 ₂	86.9 (2)
-F5 ₁	84.9 (2)	-F5 ₁	93.4 (2)
-F5 ₂	84.9 (2)	-F5 ₂	93.4 (2)
F6 ₁ -Fe-F5 ₁	179.6 (2)	F6 ₂ -Fe-F5 ₂	179.6 (2)
F3 -Fe-F4	177.5 (3)		

F5 ₁ -Ni-F6 ₁	92.2 (2)	F6 ₁ -Ni-F6 ₂	87.9 (2)
F6 ₂ -Ni-F5 ₂	92.2 (2)	F5 ₂ -Ni-F5 ₁	87.7 (3)
F1 -Ni-F5 ₁	94.6 (2)	F2 -Ni-F5 ₁	83.8 (2)
-F6 ₁	85.8 (2)	-F6 ₁	95.8 (2)
-F6 ₂	85.8 (2)	-F6 ₂	95.8 (2)
-F5 ₂	94.6 (2)	-F5 ₂	83.8 (2)
F5 ₁ -Ni-F6 ₂	179.6 (2)	F5 ₂ -Ni-F6 ₁	179.6 (2)
F1 -Ni-F2	177.8 (3)		

Fluor - Fluor Abstände im Eisen-Fluor Oktaeder

F3 - F5 ₁	2.642 (6)	F4 - F5 ₁	2.814 (7)
- F5 ₂	2.642 (6)	- F5 ₂	2.814 (7)
- F6 ₁	2.855 (7)	- F6 ₁	2.634 (5)
- F6 ₂	2.855 (7)	- F6 ₂	2.634 (5)
F6 ₁ - F6 ₂	2.830 (8)	F6 ₂ - F5 ₁	2.595 (6)
F5 ₁ - F5 ₂	2.869 (9)	F5 ₂ - F6 ₁	2.595 (6)

Mittel 2.732

Fluor - Fluor Abstände im Nickel-Fluor Oktaeder

F1 - F5 ₁	2.891 (7)	F2 - F5 ₁	2.644 (5)
- F6 ₁	2.686 (4)	- F6 ₁	2.950 (7)
- F6 ₂	2.686 (4)	- F6 ₂	2.950 (7)
- F5 ₂	2.891 (7)	- F5 ₂	2.644 (5)
F5 ₁ - F6 ₁	2.862 (5)	F6 ₁ - F6 ₂	2.768 (8)
F6 ₂ - F5 ₂	2.862 (5)	F5 ₂ - F5 ₁	2.742 (10)

Mittel 2.798



Natrium 1

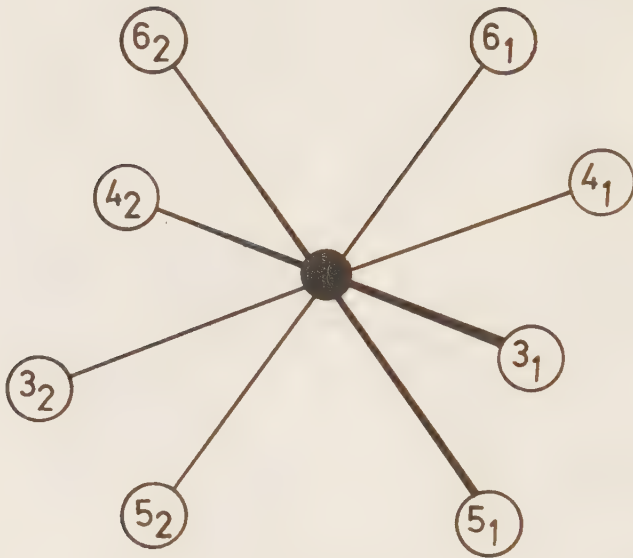


Abb. 25

Abstand

Na1 - F3 ₁	2.404 (8)
- F3 ₂	2.404 (8)
- F4 ₁	2.523 (8)
- F4 ₂	2.523 (8)
- F5 ₁	2.696 (14)
- F5 ₂	2.696 (14)
- F6 ₁	2.810 (13)
- F6 ₂	2.810 (13)

Mittel	2.608
--------	-------

Tabelle 45

$\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$

Natrium 2

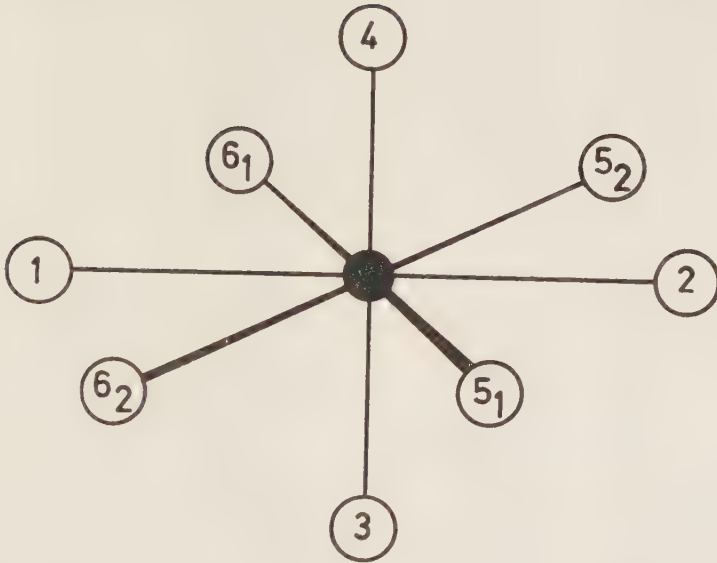


Abb. 26

Abstand

Na2 - F4	2.160 (11)
- F3	2.268 (11)
- F6 ₁	2.538 (8)
- F6 ₂	2.538 (8)
- F5 ₁	2.568 (9)
- F5 ₂	2.568 (9)
- F1	2.780 (15)
- F2	2.828 (15)

Mittel	2.531
--------	-------

Tabelle 46

Winkel

$F3_1-Na1-F3_2$	84.9 (4)	$F3_2-Na1-F4_2$	95.1 (2)
$F4_2-Na1-F4_1$	84.8 (3)	$F4_1-Na1-F3_1$	95.1 (2)
$F5_1-Na1-F6_1$	119.9 (1)	$F6_1-Na1-F6_2$	59.0 (3)
$F6_2-Na1-F5_2$	119.9 (1)	$F5_2-Na1-F5_1$	61.2 (4)
$F6_2-Na1-F4_2$	58.9 (3)	$F6_2-Na1-F3_2$	79.3 (3)
$F6_1-Na1-F4_1$	58.9 (3)	$F6_1-Na1-F3_1$	79.3 (3)
$F5_2-Na1-F3_2$	62.1 (3)	$F5_2-Na1-F4_2$	79.6 (3)
$F5_1-Na1-F3_1$	62.1 (3)	$F5_1-Na1-F4_1$	79.6 (3)
$F3_1-Na1-F4_2$	177.5 (7)	$F5_2-Na1-F6_1$	178.0 (4)
$F3_2-Na1-F4_1$	177.5 (7)	$F5_1-Na1-F6_2$	178.0 (4)

$F4-Na2-F1$	91.6 (4)	$F3-Na2-F1$	88.6 (5)
$-F6_1$	92.2 (2)	$-F6_1$	88.0 (4)
$-F5_2$	89.5 (4)	$-F5_2$	90.3 (3)
$-F2$	88.4 (5)	$-F2$	91.3 (4)
$-F5_1$	89.5 (4)	$-F5_1$	90.3 (3)
$-F6_2$	92.2 (2)	$-F6_2$	88.0 (4)
$F6_2-Na2-F1$	60.5 (3)	$F1-Na2-F6_1$	60.5 (3)
$F6_1-Na2-F5_2$	61.1 (1)	$F5_2-Na2-F2$	58.4 (3)
$F2-Na2-F5_1$	58.4 (3)	$F5_1-Na2-F6_2$	61.1 (1)
$F4-Na2-F3$	179.7 (8)	$F5_2-Na2-F6_2$	177.3 (4)
$F1-Na2-F2$	179.9 (5)	$F5_1-Na2-F6_1$	177.3 (4)

Tabelle 47

Tabelle 47a

Bindungsabstände in $\text{Na}_2\text{MnCrF}_7$ (Angaben in Å)

Cr 1 - F 2	1.874 (5)	2x	Cr 2 - F 4	1.905 (6)	2x
- F 1	1.906 (4)	2x	- F 6	1.916 (7)	2x
- F 3	1.916 (5)	2x	- F 5	1.924 (4)	2x
Mn - F 7	2.049 (6)		Mittelwerte		
- F 7	2.056 (5)		Cr 1 - F	1.899	
- F 6	2.058 (6)		Cr 2 - F	1.915	
- F 1	2.058 (4)		Mn - F	2.060	
- F 3	2.061 (4)				
- F 4	2.075 (5)				
Na 1 - F 5	2.273 (8)		Na 2 - F 2	2.536 (12)	2x
- F 5	2.380 (9)		- F 5	2.699 (4)	2x
- F 2	2.480 (10)		- F 6	2.710 (5)	2x
- F 1	2.524 (7)		- F 3	2.870 (12)	2x
- F 4	2.614 (6)		Mittelwert	2.704	
- F 7	2.676 (7)		Na 3 - F 2	2.111 (4)	2x
- F 3	2.701 (9)		- F 6	2.575 (10)	2x
- F 1	3.021 (9)		- F 4	2.753 (10)	2x
Mittelwert	2.584		- F 7	2.844 (4)	2x
			Mittelwert	2.571	

Brückenwinkel (Angaben in Grad)

Cr 1 - F1 - Mn	145.4 (2)
Cr 1 - F3 - Mn	135.8 (3)
Cr 2 - F4 - Mn	136.2 (2)
Cr 2 - F6 - Mn	139.5 (2)
Mn - F7 - Mn	129.5 (2)

Tabelle 48

Ebenengleichung: $Ax + By + Cz + D = 0$

Natrium 1	Na_2MnFeF_7		Na_2MnVF_7
	Röntgen	Neutronen	Röntgen
A	-5.071	-5.076	-5.028
B	4.943	4.964	4.956
C	10.043	10.006	10.100
D	8.4263	8.3945	8.4069

Natrium 3

A	1.607	1.561	1.512
B	0.0	0.0	0.0
C	15.318	15.346	15.379
D	12.7644	12.7903	12.8179

Abstände zur besten Ebene

Natrium 1	Na_2MnFeF_7		Na_2MnVF_7
	Röntgen	Neutronen	Röntgen
Na 1	-0.2248	-0.2447	-0.2012
F 2	0.0544	0.0449	0.0523
F 1 ₁	0.0474	0.0631	0.0334
F 7	0.0402	0.0496	0.0538
F 3	0.0179	0.0003	-0.0078
F 1 ₂	0.0649	0.0867	0.0695
F 4	-1.7746	-1.7709	-1.7913
F 5 ₁	2.0371	2.0345	2.0573
F 5 ₂	-2.6124	-2.6068	-2.6062

Abstände zur besten Ebene

Natrium 3	Na ₂ MnFeF ₇		Na ₂ MnVF ₇
	Röntgen	Neutronen	Röntgen
Na 3	-0.0016	0.0165	0.0179
F6 ₁	0.0557	0.0542	0.0353
F4 ₁	0.0532	0.0536	0.0492
F7 ₁	-0.0489	-0.0552	-0.0451
F6 ₂	-0.0552	-0.0599	-0.0416
F4 ₂	-0.0526	-0.0590	-0.0549
F7 ₂	0.0494	0.0497	0.0391
F2 ₁	2.0976	2.0917	2.1110
F2 ₂	-2.0970	-2.0972	-2.1170

Tabelle 49

Ebenengleichung: $Ax + By + Cz + D = 0$

Natrium 2	Na ₂ NiFeF ₇
	Röntgen
A	0.000
B	3.716
C	6.402
D	-5.7281

Abstände zur besten Ebene

Na 2	0.0214
F6 ₁	-0.0300
F6 ₂	-0.0300
F5 ₁	0.0
F5 ₂	0.0
F1	0.0327
F2	0.0060
F4	2.0313
F3	-2.0887

Liste der beobachteten und berechneten Struktur-
faktoren von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ (Röntgendaten).

Alle F_o - und F_c - Werte sind mit 10 multipliziert.

Die Tabelle enthält neben den Reflexen $hk0$ auch
die symmetrieäquivalenten Reflexe $kh0$.

H= 0				K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC
				4	14	1086	1113	9	8	117	124
				5	0	62	72	9	9	32	34
				5	1	261	276	9	10	17	2
				5	2	379	388	9	11	57	59
K	L	FOBS	FCALC	5	3	211	224	9	12	143	135
0	3	1070	1126	5	4	345	345	9	13	117	113
0	6	2656	2900	5	5	173	158	9	14	116	121
0	9	1795	1753	5	6	304	302	9	16	29	27
0	12	1658	1595	5	7	382	388	10	0	19	5
I	0	332	307	5	8	35	43	10	1	52	57
1	1	224	246	5	9	67	60	10	2	504	500
1	3	313	347	5	10	330	340	10	3	109	113
1	4	479	470	5	11	163	156	10	4	92	77
1	5	587	588	5	12	294	300	10	5	409	409
1	6	327	325	5	13	70	56	10	6	29	0
1	7	375	390	5	14	36	44	10	7	43	46
1	8	47	16	6	0	1126	1110	10	8	466	468
1	9	191	198	6	1	78	76	10	9	111	111
1	10	525	536	6	2	258	270	10	10	66	66
1	11	29	25	6	3	362	355	10	11	233	231
1	12	104	117	6	4	117	121	10	12	45	38
1	13	218	224	6	5	38	35	10	13	68	63
1	14	346	348	6	6	1336	1316	10	14	331	346
2	0	167	163	6	7	238	238	11	0	73	68
2	1	1138	1134	6	9	433	438	11	1	46	41
2	2	29	19	6	10	97	99	11	2	45	46
2	3	61	52	6	11	29	36	11	3	35	33
2	6	73	72	6	12	717	718	11	4	96	94
2	7	511	500	6	13	61	63	11	5	126	129
2	8	258	248	6	14	43	47	11	6	48	62
2	9	127	124	7	0	152	150	11	7	14	7
2	10	2396	2557	7	1	108	111	11	9	48	51
2	11	81	91	7	2	274	281	11	10	57	62
2	12	36	31	7	3	304	305	11	11	101	99
2	13	51	51	7	4	279	282	H= 1			
2	14	61	49	7	6	128	139	K	L	FOBS	FCALC
3	0	269	261	7	7	143	135	0	0	335	307
3	1	479	485	7	8	113	119	0	1	377	370
3	2	513	507	7	9	241	236	0	2	434	416
3	3	418	419	7	10	237	250	0	3	424	447
3	4	245	242	7	11	97	100	0	4	898	962
3	5	383	375	7	13	93	85	0	5	32	33
3	6	148	149	7	14	104	103	0	6	26	23
3	7	432	425	8	0	26	13	0	7	531	524
3	8	419	409	8	1	257	253	0	8	272	276
3	9	535	552	8	2	19	8	0	9	123	124
3	10	223	233	8	3	67	60	0	10	638	616
3	11	67	90	8	4	654	671	0	11	91	106
3	12	495	504	8	5	138	138	0	12	176	171
3	13	62	86	8	6	52	44	0	13	209	225
3	14	164	169	8	7	505	506	1	0	812	823
4	0	266	259	8	8	88	87	1	1	332	361
4	1	31	31	8	10	584	601	1	2	435	425
4	2	2217	2125	8	11	123	135	1	3	295	290
4	3	197	201	8	12	86	78	1	4	364	348
4	4	441	447	8	13	374	385	1	5	382	397
4	5	596	579	8	14	25	14	1	6	193	206
4	6	97	100	8	16	606	602	1	7	422	420
4	7	109	110	9	0	57	57	1	8	619	611
4	8	2016	2036	9	1	154	149	1	9	289	284
4	9	57	61	9	2	87	98	1	10	84	78
4	10	233	228	9	3	43	62	1	11	327	328
4	11	413	431	9	5	20	5	1	12	347	353
4	12	118	127	9	6	163	160				
4	13	87	93	9	7	129	125				

K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC
1	13	127	117	6	3	283	274	10	6	138	141
1	14	228	230	6	4	158	158	10	7	41	44
2	0	151	165	6	5	97	96	10	8	97	96
2	1	172	180	6	6	192	192	10	9	24	5
2	2	345	328	6	7	116	118	10	10	88	91
2	3	241	238	6	8	151	152	10	11	82	115
2	4	284	284	6	9	273	268	10	11	116	115
2	5	479	474	6	10	164	163	10	13	29	35
2	6	372	373	6	11	108	108	10	14	72	81
2	7	242	247	6	12	189	185	11	0	116	114
2	8	412	426	6	13	97	101	11	1	89	84
2	9	6	13	6	14	136	143	11	2	88	87
2	10	359	361	7	0	246	244	11	3	38	40
2	11	490	494	7	1	77	79	11	4	94	91
2	12	350	354	7	2	113	107	11	5	36	38
2	13	443	435	7	3	24	36	H= 2			
2	14	347	344	7	4	142	148	K	L	FOBS	FCALC
3	0	384	377	7	5	181	176	0	0	166	163
3	1	89	90	7	6	302	311	0	1	16	8
3	2	454	443	7	7	81	92	0	3	82	66
3	3	504	506	7	8	134	139	0	4	139	129
3	4	255	250	7	9	72	65	0	5	447	453
3	5	222	215	7	10	94	98	0	6	154	146
3	6	332	322	7	11	167	165	0	7	106	122
3	7	48	47	7	12	186	179	0	8	3361	3249
3	8	84	90	7	13	67	67	0	9	141	144
3	9	178	192	7	14	186	187	0	10	151	138
3	10	596	600	7	16	102	108	0	11	1013	1023
3	11	131	135	8	0	220	218	0	12	25	28
3	12	204	209	8	1	213	209	0	13	47	52
3	13	248	254	8	2	171	170	0	14	1497	1418
3	14	191	195	8	3	91	94	1	0	153	165
4	0	444	429	8	4	131	131	1	1	52	54
4	1	231	240	8	6	126	127	1	2	571	578
4	2	260	260	8	7	186	190	1	3	450	451
4	3	207	212	8	8	157	158	1	4	746	767
4	4	351	354	8	9	50	55	1	5	60	67
4	5	363	363	8	10	128	126	1	6	301	297
4	6	666	668	8	11	62	62	1	7	435	430
4	7	196	209	8	12	131	134	1	8	136	134
4	8	269	279	8	13	157	159	1	9	238	233
4	9	55	58	8	14	133	140	1	10	759	757
4	10	151	156	8	16	108	110	1	11	113	106
4	11	337	332	9	0	116	115	1	12	351	352
4	12	279	276	9	1	34	36	1	13	35	37
4	13	71	66	9	2	176	176	1	14	109	116
4	14	219	227	9	3	169	172	2	0	3268	3220
5	0	298	294	9	4	116	109	2	1	107	118
5	1	271	269	9	5	70	72	2	2	153	146
5	2	342	336	9	6	141	146	2	3	774	742
5	3	199	197	9	7	32	31	2	4	318	321
5	4	256	252	9	8	159	160	2	5	199	196
5	5	275	288	9	9	159	157	2	6	2204	2168
5	6	341	343	9	10	85	84	2	7	323	327
5	7	303	300	9	11	35	31	2	8	153	150
5	8	319	317	9	12	127	128	2	9	856	854
5	9	50	55	9	13	43	41	2	10	162	154
5	10	126	126	9	14	99	101	2	11	50	43
5	11	194	193	9	16	112	115	2	12	1360	1336
5	12	172	174	10	0	116	111	2	13	56	62
5	13	226	214	10	1	41	53	2	14	36	35
5	14	118	118	10	2	92	88	3	0	238	230
6	0	148	154	10	3	20	11	3	1	157	157
6	1	128	135	10	4	101	105				
6	2	270	267	10	5	117	120				

K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC
3	2	863	869	7	6	139	137	0	7	42	47
3	3	319	320	7	7	30	35	0	8	142	147
3	4	500	494	7	8	42	44	0	9	221	210
3	5	48	50	7	9	84	88	0	10	172	181
3	6	257	266	7	10	134	145	0	11	499	505
3	7	270	265	7	11	142	142	0	12	212	203
3	8	164	156	7	12	154	167	0	13	134	145
3	9	307	309	7	13	38	50	0	14	272	284
3	10	338	349	7	14	12	15	1	0	386	377
3	11	70	72	7	16	128	128	1	1	408	411
3	12	117	121	8	0	495	502	1	2	744	733
3	13	179	174	8	1	88	86	1	3	403	401
3	14	216	226	8	2	112	114	1	4	458	445
4	0	73	77	8	3	293	295	1	5	447	432
4	1	390	370	8	4	68	55	1	6	347	348
4	2	35	34	8	5	84	79	1	7	299	295
4	3	143	139	8	6	550	555	1	8	487	473
4	4	1376	1352	8	7	138	139	1	9	92	81
4	5	167	167	8	8	41	38	1	10	223	224
4	6	73	81	8	9	283	288	1	11	31	36
4	7	612	622	8	10	9	13	1	12	226	219
4	8	262	272	8	11	55	55	1	13	257	248
4	9	171	173	8	12	389	400	1	14	138	129
4	10	1097	1101	8	13	112	114	2	0	240	230
4	11	168	172	8	14	37	33	2	1	277	278
4	12	84	82	8	16	38	32	2	2	506	484
4	13	410	418	9	0	78	75	2	3	641	628
4	14	63	61	9	1	78	76	2	4	490	484
5	0	146	140	9	2	68	75	2	5	121	120
5	1	317	310	9	3	185	185	2	6	168	169
5	2	255	253	9	4	117	123	2	7	112	122
5	3	34	34	9	5	31	33	2	8	87	93
5	4	66	67	9	6	31	33	2	9	222	208
5	5	102	86	9	7	58	53	2	10	78	71
5	6	241	238	9	8	75	79	2	11	109	116
5	7	253	240	9	9	121	115	2	12	162	162
5	8	242	247	9	10	121	121	2	13	182	191
5	9	96	97	9	11	41	54	2	14	94	101
5	10	84	76	9	12	9	10	3	0	562	551
5	11	48	54	9	13	35	45	3	1	179	197
5	12	226	222	9	14	57	53	3	2	224	234
5	13	76	57	9	16	86	92	3	3	305	307
5	14	208	205	10	0	37	41	3	4	96	91
6	0	98	101	10	1	271	271	3	5	204	200
6	1	56	55	10	2	29	26	3	6	189	171
6	2	939	928	10	3	42	48	3	7	207	213
6	3	65	71	10	4	355	366	3	8	336	342
6	4	189	183	10	5	106	111	3	9	93	96
6	5	628	628	10	6	55	56	3	10	77	82
6	6	98	103	10	7	288	287	3	11	246	234
6	7	32	30	10	8	10	17	3	12	255	253
6	8	831	839	10	9	41	57	3	13	203	196
6	9	152	155	10	10	310	321	3	14	343	345
6	10	104	102	H= 3				4	0	187	182
6	11	251	260					4	1	255	254
6	12	97	88	K	L	FOBS	FCALC	4	2	149	141
6	13	97	94	0	0	274	261	4	3	50	50
6	14	605	619	0	1	432	421	4	4	96	89
7	0	128	130	0	2	739	711	4	5	70	75
7	1	76	78	0	3	596	593	4	6	204	209
7	2	24	19	0	4	668	657	4	7	198	198
7	3	29	11	0	5	576	585	4	8	209	203
7	4	142	135	0	6	1029	1020	4	9	57	65
7	5	148	148					4	10	164	175

K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC
4	11	172	175	8	5	46	44	1	13	104	91
4	12	197	205	8	6	66	71	1	14	309	314
4	13	316	308	8	7	50	56	2	0	75	77
4	14	266	274	8	8	109	108	2	1	219	219
5	0	260	269	8	9	192	189	2	2	1593	1526
5	1	50	43	8	10	56	62	2	3	72	79
5	2	217	219	8	11	56	55	2	4	159	163
5	3	303	298	8	12	121	124	2	5	580	573
5	4	186	182	8	13	22	20	2	6	277	286
5	5	232	236	8	14	61	66	2	7	45	37
5	6	273	280	8	16	77	76	2	8	1237	1206
5	7	21	20	9	0	104	102	2	9	52	51
5	8	194	203	9	1	60	64	2	10	93	88
5	9	177	175	9	2	109	114	2	11	480	477
5	10	299	306	9	3	17	20	2	12	58	59
5	11	75	73	9	4	89	91	2	13	82	87
5	12	199	205	9	5	93	98	2	14	967	957
5	13	118	119	9	6	116	127	3	0	187	182
5	14	173	175	9	7	19	35	3	1	154	157
5	16	186	191	9	8	92	94	3	2	169	179
6	0	218	213	9	9	21	21	3	3	163	165
6	1	127	133	9	10	78	78	3	5	207	201
6	2	119	159	9	11	103	109	3	6	297	294
6	3	68	71	9	12	81	80	3	7	197	195
6	4	194	204	H= 4				3	8	139	147
6	5	220	218	K	L	FOBS	FCALC	3	9	207	205
6	6	278	283	0	0	266	257	3	10	218	225
6	7	40	45	0	1	1068	1020	3	11	151	151
6	8	112	111	0	2	116	110	3	12	219	223
6	9	45	46	0	3	322	319	3	13	77	81
6	10	143	145	0	5	75	75	3	14	55	56
6	11	198	193	0	6	152	149	4	0	873	881
6	12	167	169	0	7	428	418	4	1	94	87
6	13	56	51	0	8	30	38	4	2	134	140
6	14	57	60	0	9	172	172	4	3	505	507
6	16	73	71	0	10	1561	1489	4	4	114	111
7	0	191	189	0	11	166	166	4	5	70	69
7	1	129	124	0	12	94	89	4	6	927	941
7	2	167	158	0	13	281	297	4	7	111	109
7	3	102	102	0	14	174	169	4	8	78	79
7	4	181	179	1	0	445	429	4	9	358	367
7	5	58	62	1	1	269	266	4	10	58	55
7	6	159	159	1	2	284	278	4	11	107	112
7	7	154	148	1	3	141	137	4	12	731	736
7	8	148	150	1	4	103	97	4	13	86	88
7	9	58	63	1	5	237	238	4	14	60	54
7	10	141	138	1	6	34	26	4	16	87	70
7	11	62	70	1	7	382	387	5	0	78	79
7	12	75	80	1	8	447	450	5	1	38	37
7	13	141	135	1	9	217	220	5	2	176	168
7	14	94	94	1	10	60	62	5	3	181	182
8	0	42	36	1	11	134	134	5	4	230	237
8	1	72	72	1	12	305	304	5	5	45	47
8	2	121	123					5	6	68	64
8	3	98	93					5	7	104	102
8	4	98	100								

K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC
5	8	186	189	0	3	103	117	4	6	91	87
5	9	222	221	0	4	22	21	4	7	82	81
5	10	232	239	0	5	84	85	4	8	78	81
5	11	36	48	0	6	29	26	4	9	247	245
5	12	19	41	0	7	103	89	4	10	106	106
5	13	88	88	0	8	317	316	4	11	82	85
5	14	159	156	0	9	45	50	4	12	131	137
5	16	191	201	0	10	174	201	4	13	24	21
6	0	42	48	0	11	281	288	4	14	56	58
6	1	329	329	0	12	201	197	5	0	197	202
6	2	38	43	0	13	456	454	5	1	57	59
6	3	78	76	0	14	380	374	5	2	134	129
6	4	631	627	1	0	298	294	5	3	62	62
6	5	128	129	1	1	118	128	5	4	107	111
6	6	21	23	1	3	233	232	5	5	131	133
6	7	409	410	1	4	262	256	5	6	143	147
6	8	48	52	1	5	312	314	5	7	75	72
6	9	104	100	1	6	358	361	5	8	138	145
6	10	509	527	1	7	198	127	5	9	22	15
6	11	122	131	1	7	121	127	5	10	72	79
6	12	34	32	1	8	176	184	5	11	139	139
6	13	340	342	1	9	197	190	5	12	112	113
6	14	40	48	1	10	377	386	5	13	104	105
7	0	113	116	1	11	129	129	5	14	217	215
7	1	195	194	1	12	286	289	6	0	152	154
7	2	118	123	1	13	196	183	6	1	212	209
7	3	32	35	1	14	138	138	6	2	102	103
7	4	57	53	2	0	142	140	6	3	68	63
7	5	57	54	2	1	171	163	6	4	73	76
7	6	138	140	2	2	285	287	6	5	34	40
7	7	138	137	2	3	119	124	6	6	102	105
7	8	123	132	2	4	313	311	6	7	181	186
7	9	14	19	2	5	389	389	6	8	73	72
7	10	48	46	2	6	316	315	6	9	36	39
7	11	67	65	2	7	38	37	6	10	118	122
7	12	77	76	2	8	126	127	6	11	6	8
7	13	87	88	2	9	178	180	6	12	73	80
7	14	117	121	2	10	179	180	6	13	156	157
8	0	34	31	2	11	381	376	6	14	126	123
8	1	53	50	2	12	251	249	7	0	144	143
8	2	417	418	2	13	21	17	7	1	47	33
8	3	118	124	2	14	149	158	7	2	132	131
8	4	76	68	2	16	41	40	7	3	142	141
8	5	329	320	3	0	264	269	7	4	146	148
8	6	61	59	3	1	216	218	7	5	93	92
8	7	58	55	3	2	320	320	7	6	144	139
8	8	381	389	3	3	260	254	7	7	66	63
8	9	101	98	3	4	295	290	7	8	106	108
8	10	43	47	3	5	109	118	7	9	99	95
8	11	250	258	3	6	228	229	7	10	136	134
8	12	42	45	3	7	188	186	7	11	35	32
8	13	51	50	3	8	329	329	7	12	131	132
8	14	329	330	3	9	16	19	7	13	11	24
9	0	47	54	3	10	144	142	7	14	89	90
9	2	36	31	3	11	63	51	8	0	113	114
9	3	19	23	3	12	76	84	8	1	36	42
9	4	81	76	3	13	126	122	8	2	72	71
9	5	93	96	3	14	122	112	8	3	56	50
H= 5				3	16	133	151	8	4	75	80
				4	0	78	79	8	5	111	113
				4	1	57	56	8	6	101	100
K	L	FOBS	FCALC	4	2	153	146	8	7	26	13
0	0	58	72	4	3	214	208	8	8	68	73
0	1	88	74	4	4	231	239				
0	2	66	78	4	5	91	89				

H= 6				K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC
				3	13	94	94	0	6	55	45
				3	14	184	192	0	7	68	76
				4	0	45	48	0	8	70	66
K	L	FOBS	FCALC	4	1	126	123	0	9	208	196
0	0	1151	1110	4	2	602	602	0	10	78	77
0	1	61	54	4	3	84	87	0	11	42	42
0	2	43	48	4	4	76	71	0	12	103	111
0	3	694	675	4	5	379	374	0	13	29	22
0	4	283	284	4	6	111	114	0	14	19	20
0	5	98	90	4	7	52	46	0	16	111	118
0	6	1089	1081	4	8	487	502	1	0	248	244
0	7	201	211	4	9	103	102	1	1	122	121
0	8	109	112	4	10	25	13	1	2	203	203
0	9	454	445	4	11	341	348	1	3	111	117
0	10	56	56	4	12	77	74	1	4	108	111
0	11	126	135	4	13	41	49	1	5	128	136
0	12	1138	1099	4	14	469	477	1	6	147	144
0	13	80	77	5	0	152	154	1	7	142	140
0	14	51	39	5	1	68	75	1	8	221	229
1	0	149	154	5	2	93	100	1	9	63	66
1	1	128	135	5	3	76	70	1	10	91	98
1	2	368	365	5	4	124	129	1	11	138	133
1	3	201	197	5	5	128	126	1	12	153	154
1	4	253	246	5	6	129	133	1	13	128	125
1	5	57	56	5	7	12	18	1	14	232	235
1	6	72	73	5	8	66	64	1	16	66	65
1	7	113	111	5	9	80	83	2	0	128	130
1	8	390	393	5	10	92	94	2	1	199	201
1	9	158	156	5	11	88	90	2	2	188	191
1	10	236	230	5	12	111	115	2	3	31	28
1	11	25	22	5	13	34	35	2	4	40	45
1	12	88	102	5	14	34	37	2	5	21	25
1	13	131	130	6	0	458	473	2	6	63	64
1	14	208	200	6	1	93	94	2	7	189	183
1	16	216	231	6	2	42	38	2	8	126	114
2	0	99	101	6	3	354	354	2	9	42	47
2	1	667	657	6	4	56	50	2	10	106	108
2	2	31	36	6	5	97	99	2	11	25	20
2	3	197	199	6	6	412	415	2	12	30	30
2	4	1126	1095	6	7	47	44	2	13	200	206
2	5	117	113	6	8	53	59	2	14	134	132
2	6	32	33	6	9	257	264	3	0	192	189
2	7	372	375	6	10	35	32	3	1	34	23
2	8	75	81	6	11	89	85	3	2	102	95
2	9	183	177	6	12	334	343	3	3	132	123
2	10	685	684	6	13	73	80	3	4	191	196
2	11	87	79	6	14	53	46	3	5	172	174
2	12	48	46	7	0	35	35	3	6	222	217
2	13	374	388	7	1	14	12	3	7	31	23
2	14	91	93	7	2	63	62	3	8	103	105
2	16	423	460	7	3	92	98	3	9	118	119
3	0	217	213	7	4	97	103	3	10	164	164
3	1	266	269	7	5	21	24	3	11	102	97
3	2	220	217	7	7	34	35	3	12	213	215
3	3	27	29	7	8	78	78	3	13	29	36
3	4	68	69	H= 7				3	14	114	111
3	5	75	69	K	L	FOBS	FCALC	4	0	112	116
3	6	196	201	0	0	149	150	4	1	65	62
3	7	178	172	0	1	34	19	4	2	76	73
3	8	230	235	0	2	225	219	4	3	20	14
3	9	98	95	0	3	366	360	4	4	114	120
3	10	67	75	0	4	327	325	4	5	178	178
3	11	91	93					4	6	68	68
3	12	121	118					4	7	52	47

K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC
4	8	98	95	1	4	168	165	4	14	62	59
4	9	61	61	1	5	178	175	5	0	114	114
4	10	94	95	1	6	217	223	5	1	147	146
4	11	182	181	1	7	82	87	5	2	113	116
4	12	99	105	1	8	83	82	5	3	12	28
4	13	14	26	1	9	102	102	5	4	51	54
4	14	50	50	1	10	84	77	5	5	36	43
5	0	146	143	1	11	104	103	5	6	91	93
5	1	103	109	1	12	183	184	5	7	103	101
5	2	117	118	1	13	48	50	5	8	123	125
5	3	108	107	1	14	32	36	H= 9			
5	4	154	155	2	0	503	502	K	L	FOBS	FCALC
5	5	30	27	2	1	61	66	0	0	62	57
5	6	128	128	2	2	53	49	0	1	12	14
5	7	94	92	2	3	417	415	0	2	30	31
5	8	108	102	2	4	127	126	0	3	71	76
5	9	30	34	2	5	68	70	0	4	60	54
5	10	122	121	2	6	488	502	0	5	201	207
5	11	10	23	2	7	84	89	0	6	29	32
5	12	63	60	2	8	47	50	0	7	50	50
5	13	81	83	2	9	338	339	0	8	118	114
5	14	91	96	2	10	51	55	0	9	82	80
6	0	32	35	2	11	112	113	0	10	89	97
6	1	22	19	2	12	535	544	0	11	245	247
6	2	53	56	2	13	62	72	0	12	118	127
6	3	97	100	2	14	52	47	0	14	93	95
6	4	96	101	3	0	41	36	1	0	119	115
6	5	35	27	3	1	25	18	1	1	76	80
6	6	41	50	3	2	108	109	1	2	176	183
6	7	16	16	3	3	81	88	1	3	121	121
6	8	52	51	3	4	106	108	1	4	136	135
H= 8				3	5	42	40	1	5	42	44
K	L	FOBS	FCALC	3	6	30	34	1	6	92	92
0	0	20	13	3	7	55	60	1	7	83	84
0	1	246	244	3	8	139	144	1	8	159	160
0	2	776	769	3	9	123	119	1	9	67	63
0	3	40	36	3	10	164	166	1	10	154	154
0	4	6	6	3	11	29	16	1	12	47	55
0	5	379	390	3	12	41	48	1	13	88	86
0	6	132	134	3	13	70	65	1	14	146	147
0	7	84	82	4	0	40	31	2	0	77	75
0	8	501	509	4	1	347	345	2	1	19	10
0	9	21	18	4	2	98	101	2	2	77	79
0	10	10	5	4	3	440	442	2	3	166	172
0	11	392	386	4	4	68	68	2	4	106	109
0	12	82	77	4	5	32	27	2	5	6	8
0	13	40	50	4	6	293	286	2	6	62	68
0	14	503	521	4	7	41	38	2	8	46	55
0	16	96	91	4	8	102	99	2	9	172	172
1	0	222	218	4	9	364	370	2	10	94	101
1	1	51	58	4	10	80	79	2	11	29	25
1	2	144	148	4	11	41	32	2	12	32	42
1	3	116	114	4	12	243	241	2	14	29	22

K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC
3	0	104	102	1	5	66	61
3	1	85	94	1	6	137	145
3	2	118	122	1	7	103	93
3	3	10	13	1	8	148	150
3	4	108	110	1	9	17	12
3	5	82	92	1	10	66	63
3	6	88	91	1	11	71	75
3	7	81	79	1	12	117	120
3	8	129	131	1	13	75	71
3	9	31	28	1	14	124	126
3	10	58	58	2	0	38	41
3	11	67	70	2	1	119	113
3	12	91	99	2	2	385	384
4	0	55	54	2	3	56	49
4	1	114	114	2	5	263	265
4	2	73	76	2	6	50	46
4	3	36	34	2	7	111	105
4	4	32	43	2	8	299	309
4	5	10	18	2	9	58	60
				2	10	22	26
H= 10				H= 11			
K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC
0	0	10	5	0	0	63	68
0	1	450	427	0	1	134	132
0	2	67	69	0	2	132	137
0	3	106	110	0	3	25	2
0	4	535	532	0	4	31	40
0	5	87	82	0	5	37	24
0	6	27	28	0	6	30	24
0	7	288	247	0	7	153	150
0	8	67	72	0	8	68	67
0	9	117	113	0	9	7	3
0	10	419	417	0	10	10	18
0	11	30	37	0	11	11	14
0	12	24	26	1	0	117	114
0	13	272	276	1	1	7	5
0	14	58	54	1	2	68	65
1	0	116	111	1	3	45	46
1	1	132	131	1	4	83	85
1	2	141	139	1	5	85	83
1	3	40	38				
1	4	66	72				

Liste der beobachteten und berechneten Struktur-
faktoren von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ (Neutronendaten).

Alle F_o - und F_c - Werte sind mit 10 multipliziert.

H= 0				K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC
				1-14		143	146	0	9	175	174
K	L	FOBS	FCALC	1-13		79	79	0	10	155	138
0-21		365	373	1-12		376	359	0	11	353	354
0-18		923	924	1-11		101	87	0	12	120	121
0-15	1148	1137		1-10		155	160	0	13	98	82
0 -9	845	832		1 -8		410	399	0	14	343	333
0 -6	474	474		1 -7		362	349	0	15	86	102
0 6	460	474		1 -6		210	226	0	17	433	434
0 9	824	832		1 -5		156	178	0	19	105	89
0 15	1134	1137		1 -4		105	96	0	20	720	735
0 18	903	924		1 0		681	662	1-20		314	303
0 21	372	373		1 3		67	63	1-18		114	126
3 0	300	274		1 4		140	96	1-17		212	219
4 0	254	210		1 5		194	178	1-16		155	140
5 0	450	445		1 6		213	226	1-14		430	436
6 0	146	112		1 7		349	349	1-13		286	293
				1 8		400	399	1-12		343	351
				1 10		165	160	1-11		369	364
				1 11		92	87	1-10		95	90
				1 12		369	359	1 -9		124	131
				1 13		105	79	1 -8		435	432
				1 14		127	146	1 -7		258	265
				1 15		193	191	1 -6		312	317
				1 16		133	141	1 -5		171	169
				1 17		143	143	1 -4		375	371
				1 18		445	457	1 -3		300	289
				1 19		124	131	1 -2		242	243
				1 20		111	104	1 -1		349	364
				2 -9		277	277	1 0		436	433
				3 0		130	140	1 1		300	306
				4 0		489	486	1 2		647	658
				5 0		117	108	1 3		611	621
				6 0		139	149	1 4		710	716
				7 0		362	366	1 5		226	227
								1 6		181	169
								1 7		175	177
								1 8		159	163
								1 9		270	277
								1 10		890	901
								1 11		63	74
								1 12		159	148
								1 13		379	383
								1 14		89	90
								1 15		105	97
								1 16		82	89
								1 17		171	180
								1 18		130	136
								1 19		133	132
								2-19		193	181
								2-18		529	523

K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC
2-16		108	100	0 0		284	274	1 18		133	126
2-15		346	338	0 1		168	175	2-17		270	255
2-13		86	111	0 2		388	388	2-16		203	214
2-12		302	291	0 3		271	266	2-15		216	212
2-11		108	118	0 4		364	383	2-14		305	308
2-10		124	129	0 5		165	170	2-13		105	97
2 -9		213	197	0 6		1060	1083	2-12		168	166
2 -8		257	260	0 7		181	179	2-11		407	397
2 -7		347	352	0 8		219	219	2-10		120	106
2 -6		619	620	0 11		194	201	2 -9		187	195
2 -5		248	248	0 12		193	191	2 -8		171	164
2 -4		229	227	0 13		174	176	2 -7		159	156
2 -3		121	130	0 15		510	500	2 -6		251	250
2 0		1236	1344	0 16		117	103	2 -5		305	311
2 3		127	130	0 17		133	130	2 -4		254	257
2 4		238	227	0 18		404	422	2 -2		1005	1038
2 5		241	248	1-18		149	137	2 -1		213	215
2 6		622	620	1-17		127	129	2 2		270	264
2 7		360	352	1-16		401	387	2 3		366	366
2 8		260	260	1-15		143	121	2 4		577	568
2 9		216	197	1-14		171	154	2 5		95	99
2 10		117	129	1-13		111	116	2 6		273	264
2 11		136	118	1-12		165	167	2 7		459	457
2 12		295	291	1-11		228	207	2 8		334	338
2 13		98	111	1-10		757	752	2 9		324	326
2 15		349	338	1 -9		187	177	2 11		213	219
2 16		108	100	1 -8		209	196	2 12		136	134
2 18		513	523	1 -7		302	315	2 14		184	195
2 19		178	181	1 -6		127	115	2 15		282	294
5 0		181	180	1 -4		238	233	2 16		526	527
6 0		155	149	1 -3		270	270	2 17		343	350
H= 3				1 -2		178	172	3-15		130	130
K	L	FOBS	FCALC	1 -1		348	340	3-14		238	227
0-19		178	163	1 0		159	140	3-13		282	291
0-17		279	277	1 1		286	294	3-12		333	329
0-16		257	250	1 2		733	751	3-10		159	159
0-15		436	433	1 3		140	146	3 -9		430	417
0-14		260	250	1 4		140	138	3 -8		289	286
0-13		318	309	1 5		213	212	3 -7		263	274
0-12		677	664	1 6		181	187	3 -6		139	140
0-11		450	450	1 7		155	161	3 -5		98	104
0-10		402	397	1 8		554	539	3 -4		209	206
0 -9		382	379	1 9		130	127	3 -3		225	216
0 -7		229	212	1 10		264	271	3 -2		433	447
0 -6		111	132	1 11		311	315	3 -1		537	544
0 -3		662	675	1 12		257	248	3 0		664	671
0 -2		117	111	1 13		353	365	3 1		537	544
0 -1		98	93	1 14		95	89	3 2		443	447
				1 16		235	236	3 3		219	216
				1 17		82	76	3 4		216	206

K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC
3	5	105	104	1-13	60	72		2	14	436	446
3	6	136	140	1-12	362	361		2	15	178	179
3	7	273	274	1-11	127	102		3-13	206	203	
3	8	289	286	1-10	79	86		3-12	219	216	
3	9	426	417	1-9	391	402		3-11	101	97	
3	10	149	159	1-8	273	284		3-9	130	114	
3	12	324	329	1-7	340	347		3-8	292	294	
3	13	289	291	1-6	855	860		3-7	232	217	
3	14	228	227	1-5	98	107		3-6	267	260	
3	15	130	130	1-4	143	147		3-5	203	204	
4	0	86	83	1-1	225	222		3-4	295	282	
5	0	209	206	1	0	489	486	3-3	159	162	
				1	1	70	64	3-2	149	149	
H= 4				1	3	146	98	3	0	82	83
K	L	FOBS	FCALC	1	4	127	132	3	2	346	337
0-18	200	205		1	5	219	220	3	3	337	346
0-17	190	209		1	6	127	118	3	4	340	338
0-14	324	326		1	7	385	391	3	7	133	123
0-13	152	163		1	8	343	345	3	8	139	144
0-12	321	330		1	9	73	71	3	9	369	364
0-11	289	275		1	10	184	181	3	10	311	306
0-10	267	259		1	11	232	229	3	11	133	145
0-8	927	926		1	12	394	410	3	12	92	71
0-7	146	155		1	13	139	132	4-9	187	197	
0-6	232	241		1	14	235	222	4-8	139	118	
0-5	209	217		1	15	225	237	4-6	372	375	
0-4	383	384		1	16	79	96	4-4	184	181	
0-3	331	324		1	17	136	161	4-2	146	147	
0-2	559	565		2-12	114	120	4	-1	95	94	
0	0	210	210	2-11	228	224	4	0	92	98	
0	1	219	214	2-10	305	298	4	2	146	147	
0	2	273	258	2-9	292	285	4	4	181	181	
0	3	315	316	2-8	391	404	4	6	362	375	
0	4	516	495	2-6	200	202	4	8	114	118	
0	5	105	111	2-5	159	160	4	9	184	197	
0	6	111	120	2-4	295	287					
0	7	398	399	2-3	159	156	H= 5				
0	8	133	124	2-2	111	96	K	L	FOBS	FCALC	
0	9	206	200	2-1	459	459	0-16	232	221		
0	10	433	440	2	1	206	0-15	114	85		
0	11	327	336	2	2	472	0-13	410	400		
0	12	133	123	2	3	187	0-10	478	472		
0	13	407	403	2	4	184	0-9	200	186		
0	14	178	182	2	5	95	0-7	359	341		
0	16	263	237	2	6	295	0-5	130	135		
0	18	155	141	2	7	159	0-4	456	453		
1-16	95	102		2	8	292	0-3	530	527		
1-15	187	180		2	9	76	0-2	788	786		
1-14	127	124		2	10	124	0-1	117	107		
				2	12	101					

K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC
0	0	453	445	2	5	251	259	1	4	124	125
0	1	356	359	2	6	503	497	1	5	318	326
0	2	152	135	2	8	114	127	1	6	124	127
0	3	331	324	2	9	82	85	1	7	162	152
0	4	324	303	2	10	168	167	1	8	652	661
0	5	424	422	2	11	276	273	1	11	289	284
0	6	244	230	2	12	436	428	2	-7	136	140
0	7	395	391	3	-8	120	139	2	-6	162	167
0	8	436	442	3	-7	181	196	2	-5	330	328
0	9	165	163	3	-6	171	169	2	-4	241	240
0	11	206	207	3	-5	241	252	2	-3	136	124
0	12	209	210	3	-4	228	212	2	-2	365	359
0	13	349	358	3	-3	225	211	2	0	133	149
0	14	642	644	3	-2	152	144	2	2	120	119
1-13	263	257	257	3	-1	314	296	2	3	241	241
1-12	162	147	147	3	0	212	206	2	4	736	757
1-11	149	155	155	3	6	174	177	2	5	152	150
1-10	267	245	245	3	7	308	288	2	6	133	129
1-9	101	139	139	3	8	538	546	2	7	174	172
1-8	430	421		H= 6				H= 7			
1-7	244	236									
1-6	295	289		K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC
1-5	216	213		0-10	105	119	119	0	-8	149	156
1-4	181	174		0-9	149	134	134	0	-8	149	156
1-3	92	89		0-8	146	146	148	0	-6	152	139
1-2	420	418		0-7	273	273	265	0	-6	152	139
1-1	146	155		0-6	669	669	660	0	-5	200	190
1	0	98	108	0-5	143	143	112	0	-5	200	190
1	3	124	123	0-4	120	120	126	0	-4	190	184
1	4	270	287	0-3	292	292	291	0	-4	190	184
1	5	225	224	0-2	337	337	327	0	-3	216	222
1	6	162	140	0-1	232	232	241	0	-3	216	222
1	8	114	133	0	7	298	297	0	-2	471	471
1	9	232	226	0	8	260	265	0	-2	471	471
1	10	548	552	0	9	146	131	0	2	117	104
1	13	168	166	0	11	152	137	0	2	117	104
1	14	114	115	0	12	785	803	0	3	257	253
2-12	384	387	387	0	13	95	88	0	3	257	253
2-11	317	297	297	1-11	171	171	174	0	4	590	584
2-10	251	237	237	1-10	193	193	190	0	4	590	584
2-7	149	144	144	1-9	98	98	84	0	5	124	125
2-6	375	377	377	1-8	79	79	79	0	5	124	125
2-5	76	87	87	1-5	127	127	124	0	6	209	217
2-4	111	114	114	1-4	159	159	151	0	6	209	217
2-3	308	290	290	1-3	95	95	102	1	-3	114	128
2-2	76	87	87	1-2	120	120	119	1	-2	228	246
2-1	136	127	127	1	0	165	149	1	-1	286	262
2	0	181	180	1	3	111	110	1	0	368	366
2	4	276	284					1	2	139	122

Liste der beobachteten und berechneten Struktur-
faktoren von Na_2MnVF_7 (Röntgendaten).

Alle F_o - und F_c - Werte sind mit 10 multipliziert.

				K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC
H= -4				2	6	87	84	5	8	44	25
				2	7	492	460	5	9	52	39
K	L	FOBS	FCALC	2	8	249	256	5	10	258	279
0	18	132	145	2	9	60	53	5	11	163	151
H= -3				2	10	2451	2461	5	12	260	272
				2	11	127	137	5	13	124	56
				2	12	13	9	5	14	80	68
K	L	FOBS	FCALC	2	13	86	75	5	15	162	138
0	18	108	94	2	14	55	52	5	16	138	133
3	18	274	282	2	16	1253	1238	6	0	1027	1013
H= -2				2	17	95	103	6	1	117	118
				3	0	185	116	6	2	246	260
				3	1	416	454	6	3	338	356
K	L	FOBS	FCALC	3	2	429	448	6	4	80	67
0	18	27	37	3	3	465	456	6	5	115	105
2	18	79	84	3	4	242	291	6	6	1190	1194
4	18	952	978	3	5	332	370	6	7	288	291
H= -1				3	6	285	292	6	8	69	76
				3	7	371	413	6	9	397	401
				3	8	378	419	6	10	146	145
K	L	FOBS	FCALC	3	9	522	512	6	11	69	52
-3	18	49	46	3	10	194	189	6	12	681	683
-2	18	291	310	3	11	66	76	6	13	87	77
-1	18	307	304	3	12	426	445	7	0	159	169
1	18	195	166	3	13	65	82	7	1	85	84
3	18	27	15	3	14	159	159	7	2	215	250
H= 0				3	15	403	430	7	3	321	313
				3	16	117	137	7	4	237	230
				3	17	56	32	7	5	107	66
K	L	FOBS	FCALC	4	0	323	313	7	6	175	163
-4	18	30	21	4	1	83	82	7	7	101	85
0	6	2953	2843	4	2	2019	1971	7	8	99	107
0	9	1825	1823	4	3	158	142	7	9	245	242
0	12	1732	1602	4	4	431	422	H= 1			
0	15	210	164	4	5	572	554	K	L	FOBS	FCALC
1	4	426	455	4	6	64	62	0	4	827	785
1	5	672	586	4	7	180	182	0	5	35	52
1	6	287	310	4	8	1893	1911	0	6	22	13
1	7	323	392	4	9	119	113	0	7	562	491
1	8	269	206	4	10	230	239	0	8	269	284
1	9	184	226	4	11	428	432	0	9	69	79
1	10	504	504	4	12	81	99	0	10	630	555
1	11	141	83	4	13	115	124	0	11	89	90
1	12	103	112	4	14	1059	1091	0	12	184	147
1	13	206	182	4	15	79	68	0	13	187	135
1	14	286	267	4	16	69	87	0	14	55	63
1	15	146	130	4	17	473	481	0	15	15	5
1	16	339	329	5	0	41	41	0	16	289	290
1	17	371	347	5	1	274	278	0	17	152	175
2	0	180	176	5	2	382	367	1	0	740	646
2	1	1125	1143	5	3	155	174	1	1	391	368
2	2	8	3	5	4	260	277	1	2	379	418
2	3	94	126	5	5	155	130	1	3	320	304
2	4	1363	1458	5	6	268	259				
2	5	3	12	5	7	398	433				

K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC
1	4	309	327	4	4	342	326	0	4	129	116
1	5	311	392	4	5	319	314	0	5	460	494
1	6	155	107	4	6	586	563	0	6	132	123
1	7	338	395	4	7	206	211	0	7	145	162
1	8	562	600	4	8	255	254	0	8	3041	3086
1	9	334	296	4	9	136	109	0	9	64	57
1	10	83	100	4	10	109	108	0	10	182	184
1	11	257	277	4	11	289	288	0	11	990	991
1	12	309	289	4	12	238	256	0	12	16	14
1	13	121	105	4	13	77	70	0	13	81	91
1	14	223	222	4	14	211	222	0	14	1448	1415
1	15	327	324	4	15	99	82	0	15	100	92
1	16	97	90	4	16	98	112	0	16	44	44
1	17	165	154	4	17	193	204	0	17	717	700
2	0	131	167	5	0	266	257	1	1	166	138
2	1	145	127	5	1	232	223	1	2	473	479
2	2	477	462	5	2	267	269	1	3	451	447
2	3	250	258	5	3	181	195	1	4	636	600
2	4	237	259	5	4	229	235	1	5	25	33
2	5	484	499	5	5	294	321	1	6	276	248
2	6	339	355	5	6	339	348	1	7	458	468
2	7	187	178	5	7	262	262	1	8	124	118
2	8	299	286	5	8	263	272	1	9	204	201
2	9	8	7	5	9	58	63	1	10	697	674
2	10	334	341	5	10	118	115	1	11	124	109
2	11	505	525	5	11	205	224	1	12	296	295
2	12	321	349	5	12	175	192	1	13	122	105
2	13	386	378	5	13	176	169	1	14	117	113
2	14	280	291	5	14	84	111	1	15	193	160
2	15	46	39	5	15	17	21	1	16	105	76
2	16	238	226	6	0	155	146	1	17	136	134
2	17	123	109	6	1	158	164	2	0	3075	3049
3	0	366	376	6	2	246	248	2	1	167	164
3	1	213	221	6	3	241	237	2	2	193	192
3	2	427	420	6	4	124	136	2	3	743	750
3	3	394	402	6	5	78	67	2	4	323	323
3	4	184	184	6	6	189	193	2	5	136	123
3	5	184	194	6	7	136	146	2	6	2041	2045
3	6	300	309	6	8	131	133	2	7	355	381
3	7	161	149	6	9	253	253	2	8	118	122
3	8	58	65	6	10	135	160	2	9	820	846
3	9	162	188	6	11	90	101	2	10	220	235
3	10	536	534	7	0	209	223	2	11	41	46
3	11	131	145	7	1	82	82	2	12	1274	1309
3	12	176	186	7	2	92	84	2	13	90	105
3	13	252	250	7	3	78	92	2	14	61	69
3	14	187	204	7	4	133	139	2	15	285	298
3	15	185	174	H= 2				2	16	120	123
3	16	242	251					2	17	46	44
3	17	46	50	K L FOBS FCALC				3	0	253	259
4	0	334	351					3	1	162	154
4	1	208	235					3	2	782	747
4	2	265	261					3	3	310	307
4	3	292	296	0	1	79	91	3	4	437	428
				0	2	2849	2978	3	5	146	116
				0	3	25	2				

K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC	K	L	FOBS	FCALC
3	6	281	293	0	3	626	617	3	5	167	158
3	7	240	240	0	4	582	606	3	6	141	130
3	8	105	84	0	5	520	553	3	7	168	154
3	9	299	300	0	6	900	878	3	8	308	300
3	10	293	321	0	7	36	13	3	9	147	161
3	11	161	121	0	8	155	176	3	10	72	61
3	12	98	103	0	9	311	278	3	11	206	198
3	13	151	134	0	10	130	147	3	12	215	228
3	14	185	201	0	11	433	466	3	13	172	159
3	15	194	204	0	12	161	148	3	14	323	315
3	16	308	336	0	13	136	152	3	15	197	174
3	17	260	232	0	14	282	300	3	16	149	151
4	0	110	116	0	15	113	78	4	0	161	160
4	1	346	357	0	16	39	35	4	1	225	216
4	2	90	71	0	17	169	165	4	2	78	88
4	3	169	168	1	1	348	354	4	3	72	66
4	4	1262	1239	1	2	668	606	4	4	91	106
4	5	194	177	1	3	364	388	4	5	133	168
4	6	109	107	1	4	406	398	4	6	191	193
4	7	552	571	1	5	475	474	4	7	169	165
4	8	309	314	1	6	333	348	4	8	171	169
4	9	132	129	1	7	261	271	4	9	53	59
4	10	1024	1017	1	8	387	364	4	10	157	152
4	11	186	196	1	9	100	114	4	11	196	209
4	12	122	124	1	10	212	230	4	12	192	197
4	13	388	393	1	11	107	112	4	13	283	279
4	14	72	75	1	12	193	216	5	0	249	251
4	15	66	62	1	13	218	227	5	1	126	98
5	0	104	117	1	14	83	96	5	2	187	187
5	1	293	290	1	15	47	34	5	3	273	271
5	2	212	225	1	16	254	251	5	4	186	170
5	3	85	61	1	17	201	182	5	5	200	194
5	4	92	98	2	1	368	338	5	6	262	260
5	5	76	61	2	2	426	415	5	7	77	48
5	6	188	174	2	3	579	587	5	8	195	194
5	7	247	248	2	4	386	384	5	9	161	160
5	8	197	220	2	5	107	101	H = 4			
5	9	122	119	2	6	158	167				
5	10	69	42	2	7	132	125	K	L	FOBS	FCALC
5	11	57	57	2	8	116	115	0	1	982	984
5	12	192	219	2	9	169	186	0	2	27	27
6	0	160	158	2	10	103	67	0	3	352	356
6	1	117	105	2	11	98	105	0	4	1835	1824
6	2	864	821	2	12	160	156	0	5	36	22
6	3	108	105	2	13	187	192	0	6	179	185
6	4	218	206	2	14	99	106	0	7	388	421
6	5	575	578	2	15	124	106	0	8	67	61
6	6	114	111	2	16	292	312	0	9	204	224
6	7	88	66	2	17	143	173	0	10	1398	1417
H = 3				3	0	441	466	0	11	100	90
				3	1	194	172	0	12	139	146
K	L	FOBS	FCALC	3	2	191	185	0	13	273	279
0	1	384	422	3	3	319	358	0	14	166	156
0	2	721	740	3	4	96	89				

Liste der beobachteten und berechneten Struktur-
faktoren für $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ (Röntgendaten).

Alle F_o - und F_c - Werte sind mit 10 multipliziert.

H= 0				13 3	196	212	12 1	218	215	
K	L	FOBS	FCALC	13 5	143	140	12 3	262	254	
0 4	2018	2025		14 0	218	201	12 5	307	308	
0 6	430	461		14 2	563	578	13 2	68	74	
0 8	813	788		H= 1			14 1	237	245	
0 10	142	123		K	L	FOBS	FCALC	14 3	224	
1 3	368	367		0 3	569	574	H= 2			
1 5	557	570		0 5	468	447	K	L	FOBS	FCALC
1 7	268	256		0 7	68	88	0 2	1081	1130	
1 9	298	295		0 9	330	323	0 4	179	151	
2 2	2174	2269		1 2	188	183	0 6	1454	1397	
2 4	262	247		1 4	350	353	0 8	314	304	
2 6	1075	1067		1 6	61	34	0 10	643	629	
2 8	69	38		1 8	35	6	1 1	869	893	
2 10	660	670		1 10	105	94	1 3	422	436	
3 1	985	997		2 3	148	131	1 5	973	979	
3 3	1514	1544		2 5	401	395	1 7	434	428	
3 5	198	203		2 7	285	283	1 9	262	252	
3 7	544	556		2 9	259	261	2 0	2176	2238	
3 9	479	485		3 0	45	31	2 2	256	292	
4 0	1122	1164		3 2	287	280	2 4	1936	1979	
4 2	478	509		3 4	230	217	2 6	120	124	
4 4	1347	1340		3 6	196	198	2 8	914	886	
4 6	431	421		3 8	139	132	2 10	28	70	
4 8	1031	1033		3 10	146	145	3 1	382	370	
4 10	90	96		4 1	56	41	3 3	661	677	
5 1	401	400		4 3	596	576	3 5	128	130	
5 3	601	605		4 5	325	314	3 7	330	321	
5 5	76	83		4 7	375	381	3 9	286	287	
5 7	382	383		4 9	231	229	4 0	521	499	
5 9	334	331		5 0	43	55	4 2	2505	2479	
6 0	864	896		5 2	326	313	4 4	321	356	
6 2	1950	1904		5 4	54	36	4 6	1062	1068	
6 4	129	115		5 6	103	80	4 8	168	172	
6 6	1226	1208		5 8	61	71	4 10	494	519	
6 8	55	39		5 10	76	64	5 1	390	377	
7 1	599	584		6 1	430	411	5 3	835	830	
7 3	182	178		6 3	371	350	5 5	422	419	
7 5	471	471		6 5	246	235	5 7	473	478	
7 7	246	251		6 7	459	447	5 9	271	270	
7 9	188	204		6 9	116	130	6 0	1419	1383	
8 0	1903	1906		7 2	41	45	6 2	322	285	
8 2	223	221		7 4	280	287	6 4	1154	1120	
8 4	1008	1002		7 6	73	63	6 6	87	63	
8 6	137	146		7 8	65	72	6 8	598	611	
8 8	503	516		8 1	455	441	7 1	679	687	
9 1	672	671		8 3	502	481	7 3	278	276	
9 3	418	414		8 5	259	247	7 5	761	751	
9 5	497	499		8 7	174	170	7 7	349	347	
9 7	277	276		8 9	168	176	7 9	208	200	
10 0	119	124		9 0	20	6	8 0	375	403	
10 2	1024	1014		9 2	35	46	8 2	1080	1046	
10 4	52	44		9 4	56	38	8 4	165	170	
10 6	524	532		9 6	101	85	8 6	1032	1012	
10 8	54	44		9 8	137	131	8 8	117	120	
11 1	247	250		10 1	444	427	9 1	167	165	
11 3	522	526		10 3	230	212	9 3	212	208	
11 5	82	76		10 5	295	291	9 5	344	350	
11 7	275	269		10 7	188	183	9 7	189	184	
12 0	772	779		11 0	23	10	10 0	923	933	
12 2	320	315		11 2	102	110	10 2	254	248	
12 4	740	739		11 4	37	15	10 4	1027	1016	
12 6	23	26		11 6	40	38	10 6	22	15	
13 1	247	245					11 1	220	217	

11	3	524	522
11	5	213	204
12	0	170	194
12	2	766	777
12	4	49	43
12	6	494	511
13	1	327	330
13	3	330	327
14	0	687	716

H= 3

K	L	FOBS	FCALC
0	1	393	411
0	3	225	205
0	5	703	684
0	7	295	286
0	9	487	479
1	0	11	12
1	2	627	630
1	4	181	176
1	6	154	152
1	8	60	46
1	10	18	32
2	1	527	509
2	3	218	179
2	5	395	392
2	7	315	324
2	9	237	242
3	0	69	36
3	2	312	307
3	4	320	326
3	6	336	347
3	8	172	170
3	10	52	43
4	1	847	827
4	3	720	722
4	5	134	103
4	7	76	65
4	9	90	96
5	0	66	61
5	2	32	38
5	4	250	249
5	6	76	85
5	8	24	41
6	1	559	533
6	3	351	328
6	5	123	105
6	7	347	343
6	9	53	109
7	2	372	376
7	4	120	124
7	6	89	78
7	8	103	108
8	1	34	15
8	3	308	290
8	5	366	362
8	7	351	345
9	0	8	18
9	2	104	108
9	4	144	145
9	6	46	27
9	8	183	176

10	1	259	254
10	3	215	220
10	5	376	375
10	7	283	289
11	2	125	125
11	4	225	220
11	6	131	143
12	1	394	407
12	3	326	328
12	5	253	254
13	0	16	11
13	2	71	60
13	4	34	35
14	1	323	336

H= 4

K	L	FOBS	FCALC
0	0	2724	2683
0	2	332	361
0	4	1547	1538
0	6	126	135
0	8	845	826
1	1	501	505
1	3	201	188
1	5	286	282
1	7	284	275
1	9	314	302
2	0	136	119
2	2	1629	1627
2	4	167	165
2	6	891	905
2	8	26	31
3	1	861	873
3	3	722	757
3	5	381	387
3	7	429	441
3	9	360	365
4	0	1504	1475
4	2	64	70
4	4	1044	1043
4	6	148	152
4	8	732	751
5	1	443	450
5	3	321	320
5	5	240	238
5	7	287	291
5	9	284	282
6	0	494	517
6	2	1522	1484
6	4	123	131
6	6	954	938
6	8	67	44
7	1	369	373
7	3	175	169
7	5	257	260
7	7	240	237
8	0	1233	1220
8	2	30	34
8	4	853	846
8	6	41	50
8	8	560	574
9	1	525	521

9	3	427	428
9	5	345	345
9	7	303	299
10	2	823	822
10	4	47	47
10	6	543	546
11	1	303	299
11	3	307	304
11	5	188	188
12	0	804	815
12	2	172	159
12	4	640	655
13	1	229	233
13	3	175	181

H= 5

K	L	FOBS	FCALC
0	1	840	817
0	3	545	534
0	5	230	227
0	7	118	116
0	9	181	191
1	0	37	32
1	2	95	88
1	4	363	371
1	6	110	106
1	8	39	24
2	1	526	511
2	3	171	150
2	5	305	305
2	7	221	223
2	9	214	236
3	0	33	50
3	2	344	353
3	4	307	315
3	6	32	46
3	8	75	79
4	1	189	205
4	3	348	337
4	5	347	335
4	7	429	441
4	9	268	279
5	2	266	265
5	4	120	121
5	6	125	118
5	8	70	71
6	1	267	252
6	3	274	263
6	5	283	284
6	7	403	404
7	0	33	14
7	2	144	148
7	4	352	354
7	6	124	120
7	8	47	54
8	1	505	510
8	3	465	455
8	5	173	173
8	7	85	88
9	2	55	35
9	4	11	21
9	6	107	103

10	1	429	426
10	3	198	195
10	5	196	205
11	0	23	16
11	2	162	175
11	4	120	120
12	1	110	107
12	3	186	192
13	0	29	19

H= 6

K	L	FOBS	FCALC
0	0	483	462
0	2	1192	1171
0	4	31	55
0	6	748	737
0	8	40	46
1	1	355	353
1	3	621	623
1	5	430	423
1	7	373	367
2	0	1301	1290
2	2	105	125
2	4	1174	1185
2	6	108	113
2	8	620	654
3	1	184	170
3	3	143	149
3	5	379	386
3	7	231	239
4	0	248	259
4	2	1113	1109
4	4	170	169
4	6	952	956
4	8	68	73
5	1	378	379
5	3	362	355
5	5	473	476
5	7	293	299
6	0	812	806
6	2	110	79
6	4	854	845
6	6	53	37
7	1	319	318
7	3	511	502
7	5	349	349
7	7	296	298
8	0	87	74
8	2	952	936
8	4	127	116
8	6	614	629
9	1	161	143
9	3	275	272
9	5	205	205
10	0	779	786
10	2	120	104
10	4	711	709
11	1	271	282
11	3	218	223

K	L	FOBS	FCALC
12	0	52	28

H= 7

K	L	FOBS	FCALC
0	1	59	61
0	3	232	215
0	5	418	407
0	7	189	194
1	0	6	27
1	2	225	229
1	4	55	56
1	6	63	62
1	8	34	30
2	1	318	317
2	3	189	180
2	5	259	270
2	7	259	278
3	0	12	10
3	2	103	91
3	4	140	147
3	6	188	192
4	1	416	418
4	3	417	424
4	5	179	174
4	7	89	103
5	0	34	40
5	2	19	50
5	4	92	98
5	6	43	49
6	1	370	367
6	3	263	260
6	5	123	125
7	2	179	180
7	4	59	55
7	6	24	40
8	1	108	104
8	3	233	236
8	5	259	265
9	2	47	45
9	4	65	57
10	1	190	200
10	3	159	180
11	0	19	18

H= 8

K	L	FOBS	FCALC
0	0	939	917
0	2	347	344
0	4	869	852
0	6	86	92
1	1	273	265
1	3	376	368
1	5	94	89

2	0	123	115
2	2	846	861
2	4	83	84
2	6	590	612
3	1	552	564
3	3	212	219
3	5	391	397
4	0	1110	1108
4	2	133	132
4	4	631	634
4	6	64	62
5	1	360	361
5	3	152	145
5	5	275	279
6	0	163	159
6	2	875	881
6	4	99	87
7	1	197	202
7	3	340	344
8	0	561	568
8	2	161	142
9	1	333	335

H= 9

K	L	FOBS	FCALC
0	1	228	227
0	3	296	293
0	5	235	247
1	0	11	25
1	2	82	76
1	4	72	64
2	1	293	306
2	3	142	148
2	5	233	246
3	0	24	17
3	2	52	68
4	1	164	168
4	3	290	299
5	2	71	62
5	4	21	35
6	1	220	231
6	3	167	182
7	0	42	36
7	2	39	33

H= 10

K	L	FOBS	FCALC
0	0	258	274
0	2	698	699
1	1	204	201
1	3	401	401
2	0	637	669
3	1	201	196
4	0	187	172

Literaturverzeichnis

- 1) F.BRISSE, O.KNOP, Acta Cryst. (Copenhagen), 21A, 44,
(1966)
- 2) D.LAGUITTON, J.LUCAS, C.R.hebd.Seances Acad.Sc. 269, 105,
(1969)
- 3) J.PANNETIER, J.LUCAS, C.R.hebd.Seances Acad.Sc. 270, 1013,
(1970)
- 4) F.BRISSE, O.KNOP, Can.J.Chem. 43, 2812 (1965)
- 5) F.BRISSE, O.KNOP, Can.J.Chem. 45, 609 (1967)
- 6) W.R.COOK, H.JAFFE, Phys.Rev. 89, 1297 (1953)
- 7) S.KEMMLER-SACK, W.RÜDORFF
Z.anorg.allg.Chem. 344, 23 (1966)
- 8) G.ALESHIN, R.ROY, J.Amer.Ceram.Soc. 45, 18 (1962)
- 9) J.P.MIRANDAY These de doctorat es sciences, Universite
de Caen (1972)
- 10) R.HÄNSLER, W.RÜDORFF Z.Naturforsch. 25b, 1306 (1970)
- 11) D.BABEL Z.anorg.allg.Chem. 387 (2), 161 (1972)
- 12) A.BYSTRÖM Ark.Kemi,Mineralog.Geol. 18b (10), 1
(1944)
- 13) M.VLASSE, J.C.MASSIES, J.P.CHAMINADE, M.POUCHARD,
C.R.Acad.Sc.Paris, t.278, 1505 (1974)
- 14) J.CHASSAING, C.R.Acad.Sc.Paris, 268, 2188 (1969)
- 15) R.COSIER, A.WISE, A.TRESSAUD, J.GRANNEC, R.OLAZUAGA, J.PORTIER,
C.R.Acad.Sc.Paris, 271, 142 (1970)
- 16) J.M.DANCE, These de doctorat es sciences, Universite
de Bordeaux I (1974)
- 17) G.HEGER, Int.J.Magnetism 5, 119 (1973)
- 18) G.HEGER, R.VIEBAHN-HÄNSLER, Sol.State Commun. 11 (9),
1119 (1972)
- 19) International Tables For X-Ray Crystallography,
Vol. 1, Birmingham (1969)
- 20) R.B.FERGUSON, Amer.Min. 34, 383 (1949)
- 21) R.D.SHANNON, Acta Cryst. A 32, (5), 751 (1976)
- 22) A.VEDRINE, Tagungsvortrag, Le Mans 1974
- 23) A.TRESSAUD, J.M.DANCE, J.PORTIER, P.HAGENMULLER,
Mat.Res.Bull. 2, 1219 (1974)

- 24) A.TRESSAUD, J.M.DANCE, J.M.PARENTEAU, J.C.LAUNAY, J.PORTIER,
P.HAGENMULLER J.Cryst.Growth, 32 (2), 211 (1976)
- 25) G.HEGER pers. Mitteilung
- 26) J.PEBLER, K.SCHMIDT, D.BABEL, W.VERSCHAREN,
Z.Naturforsch. 32b, 369 (1977)
- 27) WARF, CLINE, TEVELAUGH, Analytic.Chem. 26, 342 (1954)
- 28) COURBION, FERREY, pers. Mitteilung
- 29) P.M.de WOLFF, J.Appl.Cryst. 1, 108 (1968)
- 30) P.E.WERNER, J.Appl.Cryst. 2, 216 (1976)
- 31) S.GELLER, pers. Mitteilung
- 32) W.KUNDIG, Nucl.Instr.Meth. 48, 219 (1967)
- 33) U.MÜLLER, CADLP, Algol-Programm zur Lorentz-Polarisations-
korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1971
- 34) R.HAEGELE, W.VERSCHAREN, DATAX, Fortran-Programm zur Daten-
reduktion, Marburg 1975
- 35) P.MAIN, M.M.WOOLFSON, G.GERMAIN, MULTAN, Programmsystem
(Brookhaven National Laboratory, Version vom
November 1973)
- 36) P.A.DOYLE, P.S.TURNER, Acta Cryst. A 24, 390 (1968)
- 37) D.T.CROMER, I.T.WABER, Acta Cryst. 18, 104 (1965)
- 38) BACON Neutron Diffraction S.39ff.
- 39) G.HEGER, R.GELLER, D.BABEL, Solid State Comm. 2, 335 (1971)
- 40) A.TRESSAUD, J.GALY, J.PORTIER,
Bull.Soc.Fr.Mineral.Crystallogr. 92, 335 (1969)
- 41) D.BABEL, F.WALL, G.HEGER, Z.Naturforsch. 29b, 139 (1974)
- 42) R.HAEGELE, W.VERSCHAREN, D.BABEL,
Z.Naturforsch. 30b, 462 (1975)
- 43) F.WALL, G.PAUSEWANG, D.BABEL,
J.Less Common Met. 25, 257 (1971)
- 44) W.H.BAUR, Acta Cryst. 11, 488 (1958)
- 45) M.VLASSE, J.P.CHAMINADE, J.C.MASSIES, M.POUCHARD,
J.Solid State Chem. 12 (1-2), 102 (1975)
- 46) Courbion pers. Mitteilung
- 47) R.VIEBAHN-HÄNSLER, Dissertation, Tübingen 1971
- 48) K.KNOX, S.GELLER, Phys.Rev. 110, 771 (1958)
- 49) A.TRESSAUD, J.M.DANCE, M.VLASSE, J.PORTIER,
C.R.Acad.Sc. C 282, 1105 (1976)

- 50) J.M.STEWART et al., X-RAY, Program system for X-Ray
crystallography, University of Mary-
land (19), Version von 1972
- 51) X-Ray-9, Kristallographisches Programmsystem (Texas A+M
University, Version vom Dezember 1972)
- 52) D.BABEL, R.HAEGELE, J.Solid State Chem. 18, 39 (1976)
- 53) A.OKAZAKI, Y.SUEMUNE, T.FUCHIKAMI,
J.Phys.Soc.Japan, 14, 1823 (1959)
- 54) J.E.WEIDENBORNER, A.L.BEDNOWITZ, Acta Cryst. B26, 1464 (1970)
- 55) D.BABEL, Z.anorg.allg.Chem. 369, 117 (1969)
- 56) W.VERSCHAREN, G.KNOKE, D.BABEL, unveröffentlichte Arbeiten
- 57) C.G.DARWIN, Phil.Mag. 43, 800 (1922)
- 58) W.H.ZACHARIASEN, Acta Cryst. 16, 1139 (1963)

Herrn Prof. Dr. D. Babel,

unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, danke ich
für die Stellung des Themas, für seine Diskussionsbereit-
schaft und für viele wertvolle Anregungen.

Herrn Dr. G. Heger (Karlsruhe)

danke ich für die wertvolle Hilfe bei der Aufnahme und
Auswertung der Raum- und Tieftemperatur- Neutronendaten,
sowie für die Überlassung eigener Forschungsergebnisse.

Herrn S. Deganello (Chicago)

danke ich für die Überlassung der Programmsysteme
X-Ray 9 und MULTAN.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle
Unterstützung.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und
Dozenten:

Allmann, Babel, Dehnicke, Günther, Hauptmann, Hellner,
Klamberg, Lorberth, Plüddemann, Reinen, Stork, Theune

Lebenslauf

7.10.1947 als Sohn des Schreinermeisters Franz Verscharen
und seiner Frau Franziska, geb. Roterling, in
Oberhausen-Sterkrade geboren.

1954-1958 Besuch der Volksschule in Sterkrade

1958-1965 Besuch des Freiherr vom Stein Gymnasiums in
Oberhausen-Sterkrade.
Abgang aus Obersekunda

1965-1968 Chemielaborantenlehre an der staatlichen Ingenieur-
schule für Maschinenwesen Duisburg.
Abschluss der Lehre mit der Prüfung vor der Industrie-
und Handels- Kammer Duisburg-Wesel.

1968-1972 Chemieingenieurstudium an der Fachhochschule
Niederrhein (Krefeld). Fachgebiet: Allgemeine
Chemie.

Jan. 1972 Ingenieurexamen (Ing. grad.)

1972-1975 Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg

Feb. 1975 Abschluss des Studiums mit der Diplomprüfung.
Anfertigung der Diplomarbeit im Arbeitskreis Babel.

Febr. 1975-

Dez. 1977 Anfertigung der Dissertationsarbeit im Arbeitskreis
Babel.

21.Dez.1977 mündliche Dissertationsprüfung

Seit 1.1.1975 Angestellter im Sonderforschungsbereich 127
(Kristallstruktur und chemische Bindung)

